



PhD-FSTC-2012-24

Faculté des Sciences, de la Technologie et de la Communication

THÈSE

Soutenue le 29/08/2012 à Luxembourg
En vue de l'obtention du grade académique de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DU LUXEMBOURG EN PHYSIQUE

par

Matthieu Thomassey

né le 01 Octobre 1985 à Epinal (France)

Etude de propriétés dynamiques linéaires et non-linéaires
de deux liquides colloïdaux modèles par rhéologie :
DGEBA/ Al_2O_3 et DGEBA/ SiO_2

Jury de thèse

Ass.-Prof. Roland Sanctuary, directeur de thèse
Professeur, Université du Luxembourg

Prof. Dr. Dr. h.c. Jan-Kristian Krüger, président
Professeur, Université du Luxembourg

Prof. Dr. Christian Wagner, président suppléant
Professeur, Université de la Sarre, Allemagne

Dr. Rafael J. Jiménez Riobóo
Docteur, Instituto de Ciencia de Materiales (CSIC), Madrid

Dr. Jörg Baller
Docteur, Université du Luxembourg

Résumé

Les comportements mécaniques dynamiques de deux suspensions colloïdales modèles sont comparés afin de différencier entre l'impact topologique et les effets physico-chimiques des nanoparticules. Dans les deux systèmes étudiés, la matrice est constituée du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA), une résine époxy oligomère de grande importance technologique. Les particules en suspension sont respectivement des nanoparticules inorganiques hydrophiles d'alumine ou hydrophobes de silice. Nous mettrons en évidence qu'à côté du processus de relaxation classique α , il existe un processus de relaxation supplémentaire à des basses fréquences qui est induit par les nanoparticules. La "structure fine" de ce processus de relaxation de basses fréquences dépend des propriétés physico-chimiques des surfaces respectives des nanoparticules. En analogie avec le processus de relaxation α , le processus de relaxation de basses fréquences supplémentaire est de nature coopérative. Il est remarquable qu'à l'image de la résine pure DGEBA, les deux suspensions colloïdales montrent un comportement terminal à de très faibles fréquences d'excitation. Les nanoparticules sont également responsables de comportements dynamiques et d'écoulements non-linéaires des suspensions ainsi que de l'apparition d'instabilités surfacique et volumique. Le caractère transitoire des changements microstructuraux dans les suspensions colloïdales sera mis en évidence.

Abstract

The dynamic mechanical behaviors of two model colloidal suspensions are compared in order to differentiate between the topological and physico-chemical impact of nanoparticles. For both systems the matrix material consists of the technologically relevant epoxy resin diglycidil ether of bisphenol A (DGEBA). The suspended nanoparticles are hydrophilic alumina and hydrophobic silica respectively. It will be shown that beside the classical α process an additional low-frequency relaxator exists whose qualitative frequency behavior is attributed to the pure presence of nanoparticles. The fine structure of the low-frequency relaxator depends on the physico-chemical surface properties of the nanoparticles. Similar to the α process the additional low-frequency relaxator shows cooperative behavior. Astonishingly, on the lines of the pure resin DGEBA, both colloidal suspensions behave show terminal behavior at very low frequency excitations. The nanoparticles are also shown to be responsible for non-linear dynamic and flow behaviors as well as for the emergence of free surface and volume instabilities. The transient character of flow induced microstructural changes in the suspensions is highlighted.

Sommaire

Résumé	
Abstract.....	
Sommaire	
1 Introduction.....	1
2 La rhéologie des fluides viscoélastiques	3
2.1 Quelques notions de rhéologie	3
2.1.1 Contrainte de cisaillement σ , déformation γ et taux de déformation $\dot{\gamma}$	3
2.1.2 Solide parfaitement élastique et loi de Hooke	4
2.1.3 Liquide parfaitement visqueux et loi de Newton.....	5
2.1.4 Les matériaux viscoélastiques et le modèle de Maxwell.....	5
2.2 Phénomènes de relaxation et de transition vitreuse.....	7
2.2.1 Les phénomènes de relaxation.....	7
2.2.2 La transition vitreuse dynamique.....	9
2.2.3 La transition vitreuse thermique.....	9
2.2.4 La température de Vogel-Fulcher-Tammann	10
2.3 Phénoménologie de la viscoélasticité linéaire	10
2.3.1 Le module de relaxation $g(t)$	10
2.3.2 Viscoélasticité linéaire et principe de superposition de Boltzmann	11
2.3.3 Réponse d'un échantillon soumis à un cisaillement continu	12
2.3.4 Réponse d'un échantillon soumis à un cisaillement oscillant	13
2.3.1 Modèle de Maxwell : modules et spectre de relaxation.....	15
2.4 Principe d'équivalence fréquence-température.....	17
2.5 Comportements non-linéaires en rhéologie	20
2.5.1 Expériences d'écoulement.....	20
2.5.2 Expériences dynamiques	23
3 Méthode expérimentale : la rhéométrie	24
3.1 Le rhéomètre	24
3.1.1 Description schématique.....	24
3.1.2 Les différents modes de mesure de l'instrument.....	26
3.2 La géométrie de mesure plaque-plaque.....	27
3.3 Différents types de mesure en rhéologie.....	29
3.3.1 La rhéométrie d'écoulement.....	29
3.3.2 La rhéométrie dynamique	30
3.4 Limites d'utilisation des géométries plaque-plaque	30
4 Matériaux	33
4.1 La résine de diglycidyl éther de bisphénol A	33

4.2	Les systèmes nanocomposites DGEBA/ Al_2O_3 et DGEBA/ SiO_2	37
4.2.1	Nanocomposites à base de particules d'alumine (Al_2O_3)	37
4.2.2	Nanocomposites à base de particules de silice (SiO_2).....	38
4.3	Evolution des coefficients de viscosité des deux systèmes nanocomposites DGEBA/ Al_2O_3 et DGEBA/ SiO_2 en fonction de la concentration volumique en nanoparticules.....	40
5	Comportement viscoélastique linéaire de la résine oligomère DGEBA	42
5.1	Comportement viscoélastique attendu	42
5.2	Comportement viscoélastique mesuré.....	44
5.2.1	Réponse viscoélastique en fonction de la température.....	44
5.2.1	Réponse viscoélastique en fonction de la fréquence.....	45
5.3	Analyse du comportement en fonction de la température des coefficients a_T et b_T	49
5.4	Spectres de relaxation	50
5.5	Diagramme d'activation pour plusieurs systèmes DGEBA	52
6	Comportement viscoélastique linéaire des systèmes nanocomposites	
	DGEBA/Al_2O_3 et DGEBA/ SiO_2	54
6.1	Système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } : respect et non-respect du régime de réponse linéaire	56
6.2	Comportement viscoélastique linéaire du système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 }	58
6.3	Comparaison des systèmes DGEBA et {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 }.....	64
6.4	Comportement viscoélastique linéaire des systèmes nanocomposites DGEBA/ SiO_2	72
7	Comportements rhéologiques non-linéaires des systèmes nanocomposites	
	DGEBA/Al_2O_3 et DGEBA/ SiO_2	80
7.1	1Comportements non-linéaires observés sur les systèmes DGEBA/ Al_2O_3	80
7.2	Comparaisons des comportements non-linéaires entre les systèmes DGEBA/ Al_2O_3 et DGEBA/ SiO_2	95
8	Conclusions.....	103
	Annexes	106
	Références bibliographiques.....	121

1 Introduction

De nos jours les systèmes colloïdaux (p. ex. suspensions de nanoparticules) gagnent continuellement en importance technologique [1-10]. Dans un nanocomposite, une matrice (p. ex. polymère) est fonctionnalisée en y dispersant des particules organiques ou inorganiques de taille nanoscopique. Nous créons de cette manière un matériau avec des propriétés améliorées voire même nouvelles, c'est-à-dire des propriétés absentes dans les composants de base respectifs. Pour améliorer et optimiser les performances des systèmes en question, une profonde connaissance de leurs propriétés physiques est indispensable. Il est bien établi qu'à cause de l'hétérogénéité de ces systèmes colloïdaux, la transition du comportement hydrodynamique linéaire vers un comportement non-linéaire survient déjà à des perturbations assez modestes [11-37]. Une question importante qui s'impose dans ce contexte est de savoir de quelle manière le comportement non-linéaire émerge du comportement linéaire.

Le but du présent travail consiste à caractériser le comportement viscoélastique linéaire d'une suspension colloïdale et d'étudier ensuite ses propriétés hydrodynamiques à la transition du comportement linéaire vers le comportement non-linéaire. Pour atteindre cet objectif, nous avons choisi comme matrice modèle le diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA), un oligomère jouant un rôle technologique important en tant que résine pour des époxy. La méthode expérimentale utilisée est essentiellement la rhéologie.

L'étude porte sur deux types de nanocomposites (i) DGEBA rempli de nanoparticules d'alumine (Al_2O_3) et (ii) DGEBA rempli de nanoparticules de silice (SiO_2). Nous nous sommes intéressés surtout à la mise en évidence de propriétés (a) qui apparaissent de manière générale en présence de nanoparticules et qui dépendent de leur taille, de leur forme, de leur concentration... et de propriétés (b) qui résultent des interactions physico-chimiques des nanoparticules avec les molécules de la matrice. En ce qui concerne les propriétés (a), nous exploitons le fait que les particules Al_2O_3 et SiO_2 sont différenciables par leurs tailles (diamètres : $d_{\text{Al}_2\text{O}_3} \leq 100\text{nm}$ et $d_{\text{SiO}_2} \sim 20\text{nm}$) et par leurs formes (les nanoparticules de silice sont plutôt sphériques, les nanoparticules d'alumines possèdent une géométrie fractale). Du côté des propriétés (b), nous exploitons le fait que les interactions physico-chimiques avec la matrice DGEBA sont fortement réduites par un traitement de surface (silanisation) des nanoparticules SiO_2 alors que les surfaces des nanoparticules Al_2O_3 sont natives (présence de groupes -OH).

En consultant la littérature [38], nous apprenons que le comportement viscoélastique linéaire de la résine oligomère DGEBA est très proche de celui prédit par le modèle de

Maxwell, donc simple du point de vue thermo-rhéologique. Dans ce travail, nous essayerons de répondre à la question : quelle influence l'hétérogénéité introduite par les deux types de nanoparticules a sur le comportement viscoélastique linéaire de la matrice ?

La transition du régime linéaire vers le régime non-linéaire peut avoir différentes causes. D'un côté il faut tenir compte des contributions classiques non-harmoniques [15, 17, 28, 39] aux effets non-linéaires et de l'autre les contributions résultant de la réorganisation [29, 35, 40-54] des nanoparticules dans la matrice par rapport à l'état désordonné. En effet, pour les suspensions colloïdales dispersées, il est bien connu dans des expériences d'écoulement que la rhéofluidification et le rhéoépaississement que nous pouvons observer sont dus à des changements microstructuraux à l'intérieur des suspensions (formation en lames des nanoparticules, formation d'agglomérats de nanoparticules (hydroclusters) [12, 29-37].

Un autre aspect central auquel touche ce travail et qui connaît peu de répercussion en littérature concerne l'évolution temporelle des structures (lames, hydroclusters) et leurs durées de vie.

Cette thèse est structurée de la manière suivante. Le chapitre 2 donne un aperçu des notions fondamentales utilisées en rhéologie, sur la phénoménologie du comportement viscoélastique linéaire ainsi que sur les propriétés non-linéaires que nous pouvons observer dans des expériences rhéologiques. Dans le chapitre 3, nous proposons une introduction succincte de la méthode expérimentale. Les systèmes modèles sont présentés dans le chapitre 4. Les chapitres 5 à 7 sont réservés à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux obtenus. Si dans les chapitres 5 et 6 nous décrivons essentiellement les propriétés linéaires viscoélastiques des systèmes étudiés, le chapitre 7 est plutôt axé sur leurs comportements non-linéaires. Finalement, dans le chapitre 8, nous résumons les résultats les plus importants et essayons de procéder à une conclusion.

2 La rhéologie des fluides viscoélastiques

Dans ce chapitre, nous exposerons tout d'abord certaines notions fondamentales de rhéologie. Puis, nous introduirons de manière succincte les phénomènes de relaxation et de transition vitreuse pouvant exister dans les polymères. Nous continuerons par la phénoménologie de la viscoélasticité linéaire et présenterons le principe d'équivalence fréquence-température. Enfin, nous clôturerons ce chapitre par quelques considérations sur la viscoélasticité non-linéaire.

2.1 Quelques notions de rhéologie

2.1.1 Contrainte de cisaillement σ , déformation γ et taux de déformation $\dot{\gamma}$

Soit un échantillon d'épaisseur h placé entre deux plaques rigides, parallèles et de surfaces S (fig. 2.1). Alors que la plaque inférieure est considérée comme fixe, la plaque supérieure est entraînée à la vitesse constante \vec{v} par la force \vec{F} qui agit suivant l'axe x .

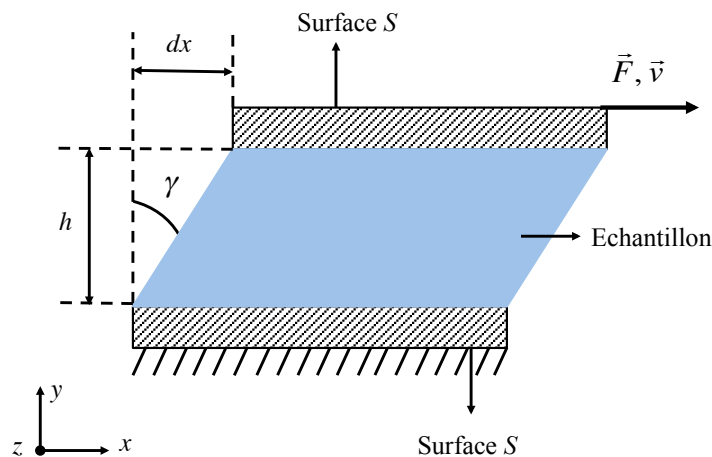


Figure 2.1 : Représentation schématique d'un échantillon cisailé entre deux plaques horizontales parallèles. La contrainte de cisaillement $\sigma = F/S$ provoque la déformation $\gamma = dx/h$.

La contrainte de cisaillement σ subie par l'échantillon est définie par :

$$\sigma \equiv \sigma_{xy} = \frac{F}{S} \quad (2.1)$$

Elle provoque une déformation γ :

$$\gamma \equiv \frac{dx}{h} \quad (2.2)$$

où dx représente le déplacement de la plaque supérieure par rapport à la plaque inférieure. Si dt est le temps nécessaire pour produire la déformation γ , le taux de déformation $\dot{\gamma}$ est défini comme :

$$\dot{\gamma} \equiv \frac{d\gamma}{dt} = \frac{v}{h} \quad (2.3)$$

2.1.2 Solide parfaitement élastique et loi de Hooke

Si l'échantillon entre les deux plaques (fig. 2.1) est un solide élastique parfait subissant de faibles déformations, la contrainte de cisaillement σ est proportionnelle à la déformation γ (loi de Hooke) :

$$\sigma \sim \gamma \quad (2.4)$$

La constante de proportionnalité, caractéristique du solide étudié, est le module de cisaillement :

$$G \equiv \frac{\sigma}{\gamma} \quad (2.5)$$

Aussi longtemps que la contrainte de cisaillement σ agit sur l'échantillon, la déformation γ produite subsiste dans le matériau. Dès que la contrainte de cisaillement σ est supprimée, l'échantillon reprend sa forme initiale instantanément. Le travail intégral fourni pour déformer l'échantillon est emmagasiné sous forme d'énergie potentielle élastique. Il est totalement restitué au milieu extérieur lorsque le matériau reprend sa forme initiale.

2.1.3 Liquide parfaitement visqueux et loi de Newton

Si l'échantillon placé entre les deux plaques (fig. 2.1), initialement au repos, est un liquide newtonien (c.-à-d. parfaitement visqueux) qui est entraîné par le mouvement de la plaque mobile lors de la mise en mouvement de celle-ci, la contrainte de cisaillement σ est proportionnelle au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (loi de Newton) :

$$\sigma \sim \dot{\gamma} \quad (2.6)$$

La constante de proportionnalité, caractéristique du fluide étudié, est le coefficient de viscosité :

$$\eta \equiv \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (2.7)$$

Si la contrainte de cisaillement σ cesse d'agir, le liquide newtonien garde sa déformation γ . L'intégralité du travail investi pour déformer le liquide est dissipée sous forme de chaleur.

2.1.4 Les matériaux viscoélastiques et le modèle de Maxwell

Les matériaux viscoélastiques (p. ex. des polymères) manifestent des propriétés intermédiaires entre celles d'un solide parfaitement élastique (caractérisé par un module de rigidité g_0) et celles d'un liquide newtonien (caractérisé par un coefficient de viscosité η_0). Pour simuler le comportement viscoélastique d'un échantillon, le modèle de Maxwell est souvent sollicité (fig. 2.2). Ce modèle consiste en un élément parfaitement élastique (ressort de constante de raideur g_0) branché en série avec un élément visqueux idéal (amortisseur avec un coefficient d'amortissement η_0).

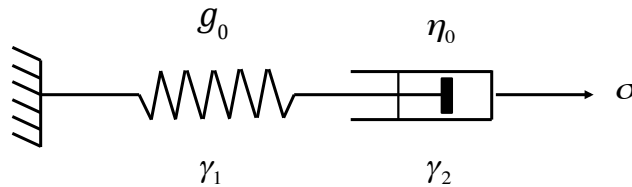


Figure 2.2 : Modèle de Maxwell : un ressort de constante de raideur g_0 branché en série avec un amortisseur de constante d'amortissement η_0 .

Lorsque l'ensemble subit une contrainte de cisaillement σ , les éléments élastique et visqueux subissent respectivement les déformations γ_1 et γ_2 . Les éléments étant en série, la déformation totale γ et la contrainte de cisaillement σ (éq. 2.5 et 2.7) s'écrivent :

$$(a) \quad \gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \qquad (b) \quad \sigma = g_0 \gamma_1 = \eta_0 \dot{\gamma}_2 \quad (2.8)$$

En dérivant l'équation 2.8 (a) par rapport au temps t , nous obtenons :

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_1}{dt} + \frac{d\gamma_2}{dt} \quad (2.9)$$

Ensuite, en injectant 2.8 (b), il vient :

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{g_0} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta_0} \quad (2.10)$$

dont la solution s'écrit [8] :

$$\sigma(t) = g_0 \int_{-\infty}^t e^{-\frac{t-t'}{\tau_0}} \left(\frac{d\gamma}{dt'} \right) dt' \quad (2.11)$$

où

$$\tau_0 = \frac{\eta_0}{g_0} \quad (2.12)$$

représente le temps de relaxation. Pour des échelles de temps expérimentales nettement plus courtes que τ_0 , le modèle de Maxwell répond comme un solide parfaitement élastique. Par contre, pour des échelles de temps liées à l'expérience suffisamment longues par rapport à τ_0 , le modèle de Maxwell se comporte comme un liquide newtonien.

2.2 Phénomènes de relaxation et de transition vitreuse

2.2.1 Les phénomènes de relaxation

Si nous soumettons un échantillon viscoélastique à une contrainte de cisaillement constante σ , il subit une déformation γ qui reflète les déplacements relatifs des molécules à l'intérieur du matériau. Cette déformation augmente l'énergie de l'échantillon qui, ensuite, veut relaxer vers son état le plus stable où l'énergie est minimale (état non déformé). A l'échelle microscopique, cette relaxation implique le passage des molécules sollicitées vers des états de configurations d'énergie minimale. Il s'agit là d'un processus thermiquement activé où chaque molécule individuelle peut relaxer indépendamment de ses voisins. Le temps caractéristique associé au passage d'une molécule de son état perturbé vers son état d'énergie minimale est le temps de relaxation τ . A des températures suffisamment élevées par rapport à la température de transition vitreuse, le temps de relaxation τ est proportionnel à :

$$\tau \propto e^{\frac{\epsilon}{k_B T}} \quad (2.13)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température absolue de l'échantillon et ϵ l'énergie d'activation (caractéristique du processus de relaxation). L'équation 2.12 suggère alors que le coefficient de viscosité obéit à :

$$\eta \propto e^{\frac{\epsilon}{k_B T}} \quad (2.14)$$

A température suffisamment élevée par rapport à la transition vitreuse, de nombreux liquides montrent ce comportement de type Arrhenius. Pour un liquide donné, l'énergie d'activation ϵ est de l'ordre de grandeur de la chaleur latente de vaporisation par molécule [1]. Cependant, à des températures plus basses, les coefficients de viscosité η (c.-à-d. le temps de relaxation τ) de nombreux systèmes dépendent plus fortement de la température que le prévoit ce comportement de type Arrhenius (fig. 2.3). Le modèle impliquant la relaxation individuelle et indépendante de chaque molécule s'effondre et doit faire place à un modèle qui prévoit le réarrangement collectif des molécules dans de soi-disant régions de coopérativité [2]. L'ensemble des processus de relaxation d'un système, dans de telles conditions, constitue le processus de relaxation α auquel correspondent des temps de relaxation τ_α . La figure 2.3 représente qualitativement l'évolution du logarithme de τ_α^{-1} en fonction de l'inverse de la température ($1000/T$).

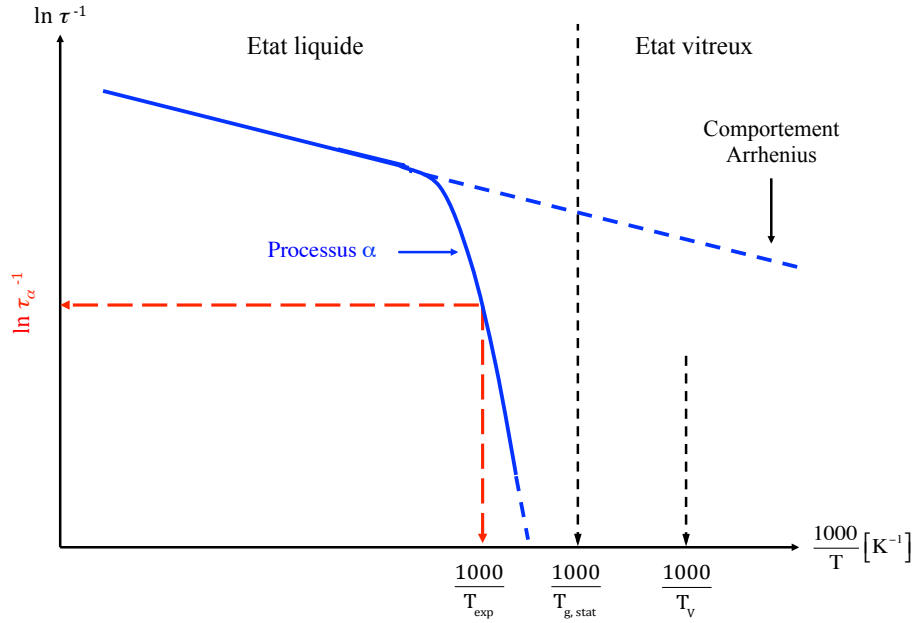


Figure 2.3 : Représentation qualitative du diagramme d'activation $\ln \tau^{-1}(1000/T)$ associé au processus de relaxation α d'un matériau vitrifiable. T_V est la température de Vogel-Fulcher-Tammann, $T_{g,stat}$ est la température de transition vitreuse statique et T_{exp} correspond à la température à laquelle une expérience dynamique est réalisée.

Si à la température T_{exp} , nous choisissons l'échelle de temps expérimentale τ_{exp} de façon à ce qu'elle corresponde aux temps de relaxation τ_α , nous assisterons au phénomène dit de transition vitreuse dynamique. L'expérience montre que les temps de relaxation τ_α obéissent à la loi empirique dite de Vogel-Fulcher-Tammann (équ. VFT) :

$$\tau_\alpha = \tau_{\alpha,0} \cdot e^{\frac{\Delta G_\alpha}{R(T-T_V)}} \quad (2.15)$$

où ΔG_α correspond à l'enthalpie libre d'activation par mole du processus α . Le facteur $\tau_{\alpha,0}$ correspond au temps de relaxation moléculaire à très haute température et R est la constante universelle des gaz parfaits. Nous observons que les temps de relaxation τ_α divergent à une température caractéristique T_V , la température de Vogel-Fulcher-Tammann [3-4]. Le coefficient de viscosité reflétant le comportement des temps de relaxation obéit à la même loi que celle des temps de relaxation.

2.2.2 La transition vitreuse dynamique

Si dans une expérience isotherme à la température T_{exp} , l'échelle de temps expérimentale croise l'échelle de temps intrinsèque de l'échantillon (échelle de temps liée au processus α), nous avons $\tau_\alpha = \tau_{\text{exp}}$, ou bien :

$$\omega\tau_\alpha = 1 \quad (2.16)$$

avec $\omega = 2\pi/\tau_{\text{exp}}$. Dans ce cas, la relaxation des différents degrés de liberté configurationnels commence à prendre plus de temps que l'expérience leur met à disposition : le système tombe alors dans un état hors équilibre [5]. Cet événement caractéristique marque le déclenchement de la transition vitreuse dynamique.

2.2.3 La transition vitreuse thermique

La figure 2.4 montre, sur l'exemple de la résine oligomère DGEBA, de quelle manière le module de la capacité thermique spécifique complexe à pression constante, $|c_p^*|$, mesuré à différentes fréquences évolue en fonction de la température.

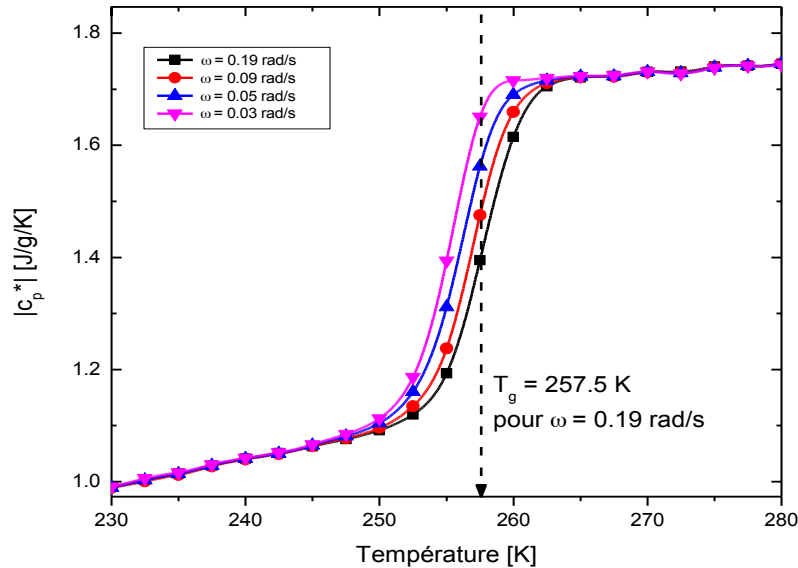


Figure 2.4 : Résine oligomère DGEBA : évolution du module de la capacité thermique spécifique complexe à pression constante, $|c_p^*|$, pour différentes fréquences ω (Mettler Toledo DSC 823^e, méthode Topem, taux de chauffage de $0.3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ et amplitude de 0.5 K).

La transition vitreuse thermique se manifeste par un échelon du module de la capacité thermique spécifique complexe $|c_p^*|$ qui survient à différentes températures. Plus la fréquence ω est grande et plus la température de transition vitreuse thermique est élevée. Si la fréquence ω tend vers zéro, la température de transition vitreuse thermique tend vers la température dite de transition vitreuse statique, $T_{g,stat}$.

2.2.4 La température de Vogel-Fulcher-Tammann

La température de Vogel-Fulcher-Tammann, T_V est une température fictive à laquelle le temps de relaxation τ_α diverge. Cette température est fictive car :

- (i) pour des raisons expérimentales, il est impossible de mesurer un temps de relaxation qui diverge (temps infini).
- (ii) il existe des faits expérimentaux [6] qui montrent que le processus α disparaît à la température $T_{g,stat} > T_V$.

Que la transition vitreuse soit dynamique ou thermique, elle se manifeste par l'apparition d'un module de cisaillement. Voilà pourquoi, la rhéologie est une méthode expérimentale très appropriée pour étudier des phénomènes de transition vitreuse.

2.3 Phénoménologie de la viscoélasticité linéaire

2.3.1 Le module de relaxation $g(t)$

Introduisons entre les deux plaques du dispositif de la figure 2.1 un matériau viscoélastique.

Si à la date t , un expérimentateur impose à l'échantillon une déformation constante γ_0 , il observera que la contrainte de cisaillement σ évolue en fonction du temps : $\sigma = \sigma(t)$ (fig. 2.5). Le module de relaxation est défini par [7-9] :

$$g(t) \equiv \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad (2.17)$$

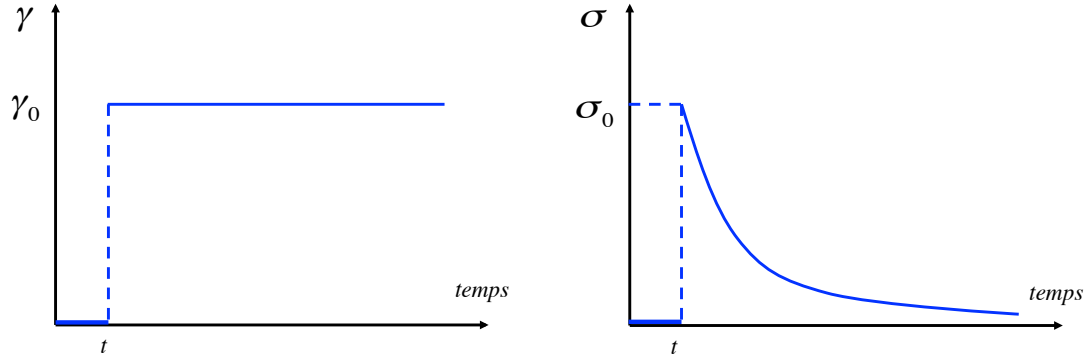


Figure 2.5 : Représentation schématique du comportement de la contrainte de cisaillement $\sigma = \sigma(t)$ après qu'une déformation constante γ_0 soit appliquée au modèle de Maxwell.

2.3.2 Viscoélasticité linéaire et principe de superposition de Boltzmann

Si, en doublant, triplant,... la déformation γ d'un échantillon, la valeur de la contrainte de cisaillement σ est elle aussi doublée, triplée,... nous travaillons en régime de réponse linéaire. Pour chaque polymère, il existe un régime de réponse linéaire pour des déformations suffisamment faibles. Dans ce régime, le module de relaxation $g(t)$ est indépendant de la déformation γ et le principe dit de Boltzmann [6-10] est applicable.

Selon ce principe, la contrainte de cisaillement $\sigma(t)$ à la date t est égale à la somme des contributions $d\sigma = g(t - t') d\gamma$ qui correspondent aux réponses indépendantes à des échelons de déformation $d\gamma$ appliqués à des dates successives $t' < t$ (fig. 2.6). Avec $d\gamma = \dot{\gamma} dt'$,

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t g(t - t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (2.18)$$

Toute l'information sur le comportement de relaxation de l'échantillon est contenue dans le module de relaxation $g(t)$ [7-9]. Cette grandeur est caractéristique du matériau étudié.

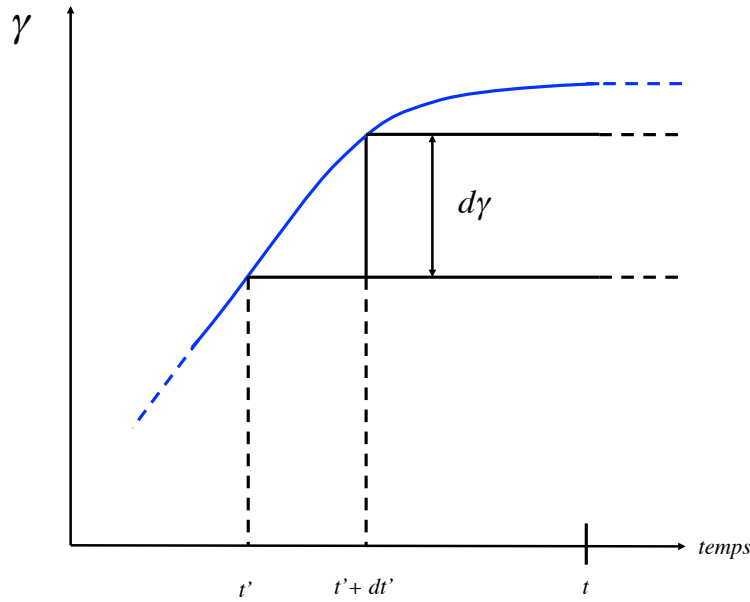


Figure 2.6 : Représentation schématique de la contribution de chaque déformation $d\gamma$ à un instant t' au signal de la déformation totale.

2.3.3 Réponse d'un échantillon soumis à un cisaillement continu

Si, dans le dispositif décrit dans figure 2.1, la plaque supérieure est en mouvement uniforme à la vitesse \vec{v} , le taux de déformation $\dot{\gamma}$ est indépendant du temps. Dans ce cas, l'application du principe de superposition de Boltzmann donne [7-11] :

$$\sigma(t) = \dot{\gamma} \int_{-\infty}^t g(t - t') dt' = \dot{\gamma} \int_0^{\infty} g(s) ds \quad (2.19)$$

avec $s = t - t'$. Pour un liquide, après un temps de cisaillement suffisamment long à des taux de déformation constants, cette dernière équation correspond à la loi de Newton (éq. 2.7) avec :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \int_0^{\infty} g(s) ds \quad (2.20)$$

En régime de réponse linéaire, le coefficient de viscosité d'un liquide correspond donc à l'intégrale sur le temps du module de relaxation $g(t)$.

2.3.4 Réponse d'un échantillon soumis à un cisaillement oscillant

2.3.4.1 Approche théorique

Dans le cas d'une expérience dynamique réalisée sur un échantillon viscoélastique dans un dispositif tel que celui décrit par la figure 2.1, la déformation γ appliquée vaut :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2.21)$$

En injectant l'équation 2.21 dans l'équation 2.18, nous obtenons :

$$\sigma(t) = \omega \int_{-\infty}^t g(t - t') \gamma_0 \cos \omega t' dt' \quad (2.22)$$

soit avec $s = t - t'$,

$$\sigma(t) = \omega \gamma_0 \int_0^{+\infty} g(s) \cos \omega(t - s) ds \quad (2.23)$$

L'équation 2.23 peut s'écrire encore :

$$\sigma(t) = G'(\omega) \gamma_0 \sin \omega t + G''(\omega) \gamma_0 \cos \omega t \quad (2.24)$$

avec :

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{+\infty} g(s) \sin(\omega s) ds \quad G''(\omega) = \omega \int_0^{+\infty} g(s) \cos(\omega s) ds \quad (2.25)$$

La réponse $\sigma(t)$ comprend donc deux termes : un premier terme en phase avec l'excitation et un second en quadrature de phase avec $\gamma(t)$. Les grandeurs $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ représentent respectivement le module de conservation et le module de dissipation. $G'(\omega)$ est lié à la quantité d'énergie potentielle élastique emmagasinée dans l'échantillon par unité de volume, alors que $G''(\omega)$ dépend de la quantité d'énergie dissipée sous forme de chaleur par cycle de déformation par unité de volume [7-10].

2.3.4.2 Comportements limites des modules de conservation et de perte

Situation aux basses fréquences ($\omega \rightarrow 0$)

Dans ce cas, nous avons alors $\sin \omega s \approx \omega s$ et $\cos \omega s \approx 1$. Les équations 2.25 deviennent :

$$G'(\omega) \approx \omega^2 \left[\int_0^{+\infty} s g(s) ds \right] \quad G''(\omega) \approx \omega \left[\int_0^{+\infty} g(s) ds \right] \quad (2.26)$$

Lorsque la fréquence ω tend vers zéro, nous pouvons constater que $G'(\omega) \approx \omega^2$ et $G''(\omega) \approx \omega$. Ce comportement des modules est caractéristique du **régime terminal**. De plus, en comparant 2.20 à 2.26, nous pouvons constater que si $\omega \rightarrow 0$:

$$\eta \approx \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (2.27)$$

Situation aux hautes fréquences ($\omega \rightarrow \infty$)

Dans ce cas, les équations 2.25 deviennent :

$$G'(\omega) \approx g(0) = g_0 \quad G''(\omega) \approx 0 \quad (2.28)$$

2.3.4.3 Situation expérimentale

Si dans une expérience réelle, nous imposons à l'échantillon une déformation du type :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2.29)$$

La contrainte de cisaillement σ résultante est égale à :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \text{ avec } 0 \leq \delta \leq \frac{\pi}{2} \quad (2.30)$$

En développant $\sigma(t)$, nous trouvons :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos \delta \sin \omega t + \sigma_0 \sin \delta \cos \omega t \quad (2.31)$$

Par comparaison avec l'équation 2.24, nous obtenons :

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (2.32)$$

Les grandeurs $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ représentent la partie réelle et imaginaire du module de cisaillement complexe G^* :

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega) \quad (2.33)$$

2.3.1 Modèle de Maxwell : modules et spectre de relaxation

En comparant la solution $\sigma(t)$ de l'équation 2.11 à l'équation 2.18, nous trouvons pour le module de relaxation $g(t)$ dans le cas du modèle de Maxwell :

$$g(t) = g_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (2.34)$$

avec $\tau_0 = \frac{\eta_0}{g_0}$ qui représente toujours le temps de relaxation.

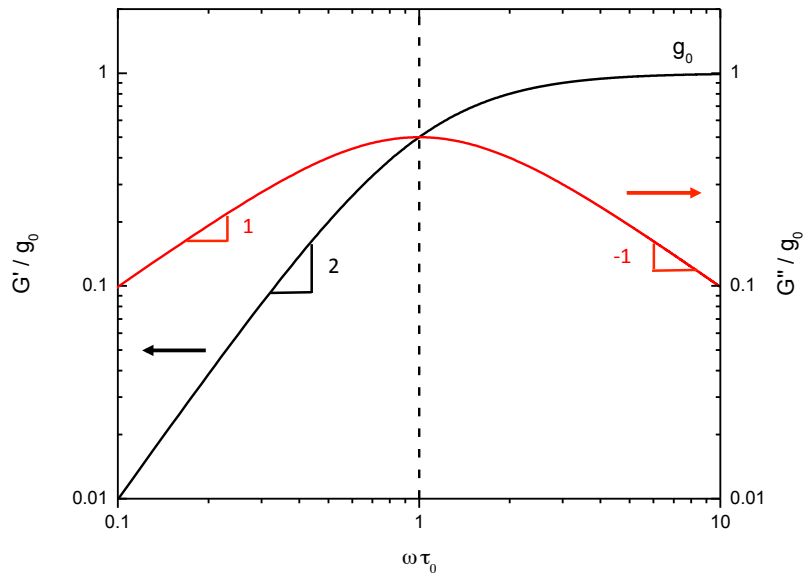


Figure 2.7 : Modèle de Maxwell : évolution des modules de conservation et de perte en fonction de $\omega\tau_0$.

En injectant l'équation 2.34 dans l'équation 2.18, nous obtenons pour le modèle de Maxwell [9-11] les égalités suivantes :

$$G'(\omega) = \frac{g_0(\omega\tau_0)^2}{[1 + (\omega\tau_0)^2]} \quad G''(\omega) = \frac{g_0(\omega\tau_0)}{[1 + (\omega\tau_0)^2]} \quad (2.35)$$

Dans le cas du modèle de Maxwell, ces deux modules sont égaux à $g_0/2$ pour une fréquence de $\omega = 1/\tau_0$.

Nous notons que les expressions trouvées pour G' et G'' (éq. 2.35) correspondent aux relations qui expriment la partie réelle et imaginaire d'une susceptibilité associée à un processus de Debye. Voilà pourquoi, dans la suite de ce travail, nous ne ferons plus la distinction entre le modèle de Maxwell et le processus de relaxation de Debye.

Si nous pouvons admettre que, dans le cas d'un polymère monodisperse, un seul processus de relaxation (processus de Debye) est suffisant pour décrire l'ensemble des données expérimentales, ceci n'est certainement plus valable dans le cas d'un matériau polydisperse. Voilà pourquoi très souvent, il est nécessaire de substituer au modèle mécanique "ressort et amortisseur en série", un branchement en parallèle de N éléments de Maxwell. Dans ce cas, le module de relaxation devient :

$$g(t) = \sum_{i=1}^N g_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (2.36)$$

où g_i représente le poids du processus de relaxation i et $\tau_i = \frac{\eta_i}{g_i}$ le temps de relaxation respectif. Dans ce cas, les équations 2.35 se transforment en :

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{g_i(\omega\tau_i)^2}{[1 + (\omega\tau_i)^2]} \quad G''(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{g_i(\omega\tau_i)}{[1 + (\omega\tau_i)^2]} \quad (2.37)$$

La représentation graphique $g_i(\tau_i)$ est appelée spectre de relaxation discret.

2.4 Principe d'équivalence fréquence-température

En général, la réponse viscoélastique d'un polymère s'étend sur une très vaste gamme de fréquences [7-12]. Hélas, les instruments de mesure ne couvrent qu'un nombre limité de décades de fréquences, intervalle de fréquences généralement appelé fenêtre de travail (fig. 2.8). Même en essayant de combiner différentes techniques expérimentales, nous n'arrivons qu'à gagner une vue restreinte sur les multiples processus de relaxation impliqués dans le comportement viscoélastique global d'un échantillon. Une méthode souvent sollicitée consiste à exploiter la fenêtre de travail d'un instrument donné pour réaliser des mesures viscoélastiques à différentes températures et construire ensuite une courbe maîtresse s'étendant sur une gamme fréquentielle beaucoup plus large que celle de l'instrument utilisé. Cette méthode exploite le fait que les différentes échelles de fréquence associées aux mécanismes moléculaires dépendent fortement de la température. Suivant le principe d'équivalence fréquence-température, la réponse viscoélastique obtenue dans la fenêtre de travail à la température T_i correspond à la réponse fournie par l'échantillon à une température de référence T_0 à des fréquences plus basses si $T_i > T_0$ et respectivement, à des fréquences plus élevées si $T_i < T_0$. Toutefois, il faut noter que la construction d'une courbe maîtresse n'est seulement possible que si le comportement thermo-rhéologique de l'échantillon est simple, c'est-à-dire si les mécanismes de relaxation que nous étudions varient tous de la même manière en fonction de la température [7, 10, 11].

Pour illustrer le principe d'équivalence fréquence-température, nous avons représenté dans la figure 2.8 les modules de conservation $G'(\omega)$ de la résine DGEBA mesurés à différentes températures dans la fenêtre de travail du rhéomètre (partie droite de la fig. 2.8). Pour construire la courbe maîtresse (courbe en pointillés noirs dans la partie gauche), nous considérons les points mesurés à la température $T_3 = T_0$. Cette température est choisie arbitrairement comme température de référence. Il apparaît que les autres courbes, mesurées à des températures T_i différentes de T_0 peuvent être superposées à la courbe de référence par de simples décalages horizontaux, $\log a_T$, caractéristiques des températures T_i considérées. Etant donné que la construction d'une courbe maîtresse est possible, le comportement thermo-rhéologique de la DGEBA est simple. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans la partie 5.3 de ce travail. Dans le cas du processus α , les coefficients de déplacements horizontaux a_T sont donnés par [7] :

$$a_T = \frac{\tau_\alpha(T)}{\tau_\alpha(T_0)} = \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} \quad (2.38)$$

La proportionnalité entre a_T , τ_α et η peut facilement être comprise en observant l'équation 2.12 tout en gardant à l'esprit que le coefficient de viscosité η dépend de la même manière de la température que le temps de relaxation τ_α .

Soient $G'(T, \omega)$ et $G''(T, \omega)$ les modules de conservation et de perte mesurés à la température T , alors, à la température de référence T_0 , nous avons :

$$G'(T_0, a_T \omega) = G'(T, \omega) \quad G''(T_0, a_T \omega) = G''(T, \omega) \quad (2.39)$$

ou bien dans une échelle de fréquence logarithmique :

$$G'(T_0, \log a_T + \log \omega) = G'(T, \log \omega) \quad G''(T_0, \log a_T + \log \omega) = G''(T, \log \omega) \quad (2.40)$$

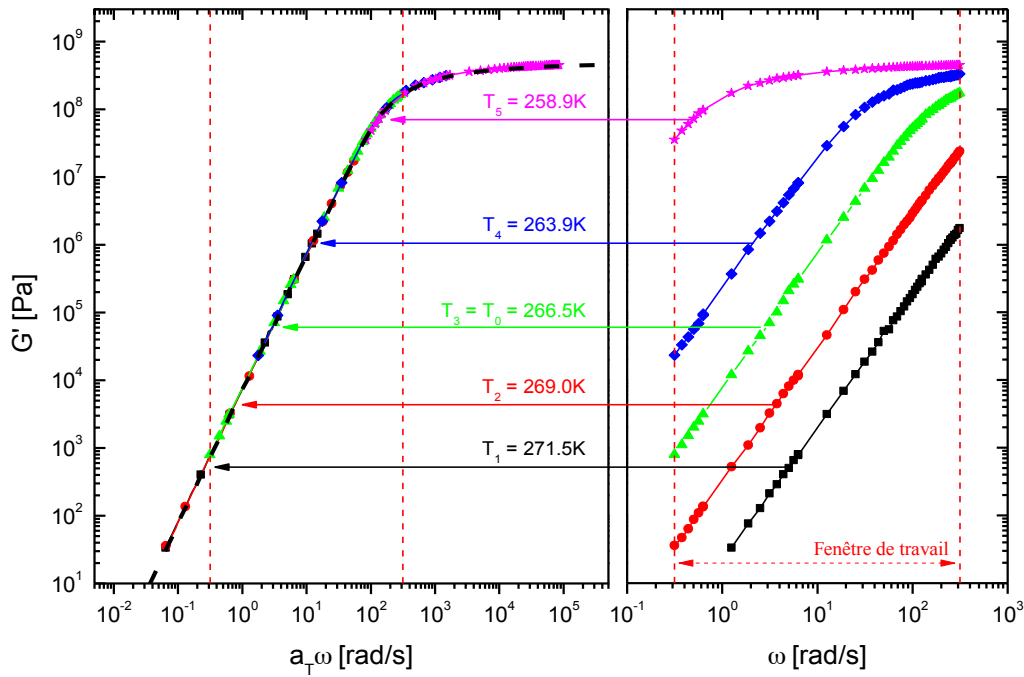


Figure 2.8 : Illustration du principe de construction d'une courbe maîtresse $G'(a_T \omega)$ (en pointillés noirs sur le graphique de gauche). Température de référence $T_3 = T_0 = 266.5K$. Les courbes mesurées à quatre températures différentes sont superposées à celle relevée à la température de référence T_0 par de simples translations horizontales, $\log a_{T_i}$ ($i = 1, 2, 4, 5$). Les lignes reliant les points de mesure font fonction de repère visuel.

A l'aide de la loi empirique de Vogel-Fulcher-Tammann correspondant au processus de relaxation α (éq. 2.15), l'égalité 2.38 se transforme en l'équation de Williams, Landel et Ferry (éq. WLF) [13] :

$$\log a_T = -C_1 \frac{T - T_0}{T - T_0 + C_2} \quad (2.41)$$

avec

$$C_1 = \log e \cdot \frac{\Delta G}{R(T_0 - T_V)} \quad \text{et} \quad C_2 = T_0 - T_V \quad (2.42)$$

Il existe des situations [7, 14-16] où nous devons combiner des déplacements verticaux, $\log b_T$, aux déplacements horizontaux pour tenir compte de l'influence de la température sur la grandeur des modules. Les déplacements verticaux, $\log b_T$, obéissent à [7] :

$$\log b_T = \log \left[\frac{\rho(T_0) T_0}{\rho(T) T} \right] \quad (2.43)$$

où ρ et ρ_0 désignent respectivement les masses volumiques du matériau à la température T et à la température de référence T_0 . Pour rendre plausible l'équation 2.43, nous renvoyons à [7] : dans un polymère non dilué de masse volumique ρ et de masse molaire M maintenu à la température T :

$$G' = \left(\rho \frac{RT}{M} \right) \sum_{i=1}^N \frac{(\omega \tau_i)^2}{[1 + (\omega \tau_i)^2]} \quad G'' = \left(\rho \frac{RT}{M} \right) \sum_{i=1}^N \frac{(\omega \tau_i)}{[1 + (\omega \tau_i)^2]} \quad (2.44)$$

Ainsi pour un $\omega \tau_i$ donné, nous avons [7] :

$$G' \propto \rho T \quad G'' \propto \rho T \quad (2.45)$$

2.5 Comportements non-linéaires en rhéologie

Il est bien connu que les suspensions colloïdales manifestent des comportements non-linéaires aussi bien dans des expériences d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ que dans des expériences dynamiques où nous mesurons les modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de l'amplitude de la déformation γ_0 . Dans la suite de ce paragraphe, nous allons donner un aperçu sur les phénomènes non-linéaires susceptibles de jouer un rôle dans ce travail.

2.5.1 Expériences d'écoulement

Dans une expérience d'écoulement réalisée sur un système fluide, l'expérimentateur s'intéresse à l'évolution de la contrainte de cisaillement σ , et respectivement, au coefficient de viscosité η en fonction du taux de déformation $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$. Le comportement de l'échantillon est linéaire si σ est une fonction linéaire de $\dot{\gamma}$, ou bien, si le coefficient de viscosité $\eta = \sigma/\dot{\gamma} = \text{cte}$. Dans ces cas, nous dirons que le fluide est newtonien. Pour de nombreuses suspensions colloïdales, nous observons le comportement d'écoulement illustré dans la figure 2.9 si la dispersion des particules dans la suspension est suffisamment uniforme. Nous distinguons trois régimes : le régime newtonien N, le régime de rhéofluidification STh1 (régime du “shear-thinning”), et le régime du rhéoépaississement ST (régime du “shear-thickening”).

Régime N :

Dans ce régime (faibles valeurs de $\dot{\gamma}$) où la viscosité est constante, la suspension colloïdale se comporte comme un liquide newtonien : le coefficient de viscosité η est indépendant du taux de déformation $\dot{\gamma}$ appliqué. À une température donnée, η dépend de la concentration volumique Φ des particules en suspension. Souvent, en rhéologie des suspensions, le modèle de Krieger-Dougherty [17, 18] est appliqué pour décrire la variation du coefficient de viscosité en fonction de Φ :

$$\eta_r = \frac{\eta(\Phi)}{\eta(0)} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}}\right)^{-[\eta]\Phi_{max}} \quad (2.46)$$

où $[\eta]$ représente la viscosité intrinsèque et Φ_{max} la concentration maximale de particules en suspension (maximum package volume density). Le modèle de Krieger-Dougherty peut être établi à partir d'une théorie du champ moyen (mean-field theory). La viscosité intrinsèque sert, par exemple, à déterminer l'accroissement théorique $d\eta$ du

coefficient de viscosité $\eta(\Phi)$ de la suspension si la concentration volumique augmente de $d\Phi$: $d\eta = \eta(\Phi) [\eta] d\Phi$.

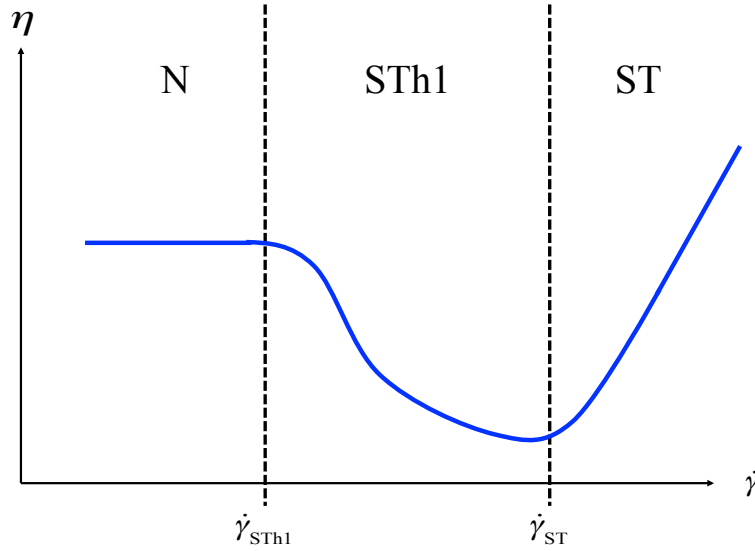


Figure 2.9 : Représentation schématique du comportement d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ d'une suspension colloïdale. N représente le régime newtonien, STh1 le régime de shear-thinning (rhéofluidification) et ST le régime de shear-thickening (rhéoépaississement). $\dot{\gamma}_{STh1}$ représente le taux de déformation seuil pour le shear-thinning. $\dot{\gamma}_{ST}$ représente le taux de déformation seuil pour le shear-thickening.

Régime ST :

Au-delà d'une valeur seuil caractéristique $\dot{\gamma}_{ST}$, le coefficient de viscosité augmente si $\dot{\gamma}$ continue à croître. Nous sommes en régime de shear-thickening (rhéoépaississement). Le comportement d'écoulement est non-linéaire car le coefficient de viscosité η dépend du taux de déformation $\dot{\gamma}$ appliqué. Nous parlons dans ce contexte d'un coefficient de viscosité apparent. $\dot{\gamma}_{ST}$ est la valeur seuil du taux de déformation $\dot{\gamma}$ à partir de laquelle nous observons le shear-thickening.

Régime STh1 :

Si le taux de déformation $\dot{\gamma}$ appliqué est compris entre $\dot{\gamma}_{STh1}$ et $\dot{\gamma}_{ST}$, nous sommes en régime de shear-thinning (rhéofluidification). Si dans cet intervalle, le taux de déformation $\dot{\gamma}$ augmente, le coefficient de viscosité η diminue. À l'image du shear-thickening, le shear-thinning représente un phénomène non-linéaire étant donné que le coefficient de viscosité η dépend du taux de déformation $\dot{\gamma}$ appliqué. Le taux de déformation $\dot{\gamma}_{STh1}$ est la valeur seuil du taux de déformation à partir de laquelle nous

observons le shear-thinning. Il s'agit d'une grandeur caractéristique de l'échantillon étudié. Les deux valeurs seuil $\dot{\gamma}_{ST}$ et $\dot{\gamma}_{STh}$ que nous venons d'introduire dépendent en effet de la taille, de la géométrie, du traitement de surface des nanoparticules du nanocomposite ainsi que de la température de travail [19].

Bien que ces comportements non-linéaires soient loin d'être compris dans tous les détails [20], il existe un modèle d'interprétation qui est bien établi [20-26]. Le modèle en question est schématisé dans la figure 2.10, inspiré par [20, 21].

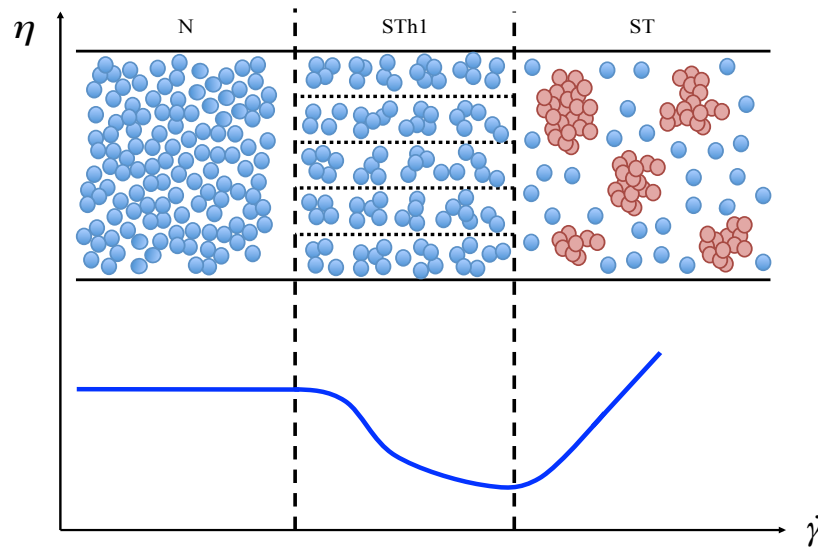


Figure 2.10 : Suspension colloïdale : Illustration schématique de l'organisation des nanoparticules pour les trois régimes N, STh1 et ST (voir aussi fig. 2.9). Les régions représentées en rouge dans le régime ST correspondent aux hydroclusters (agglomérats de nanoparticules). La représentation est inspirée par [20, 21].

Il apparaît que le régime N correspond à celui où l'entropie est maximale. Dans une suspension bien dispersée, les particules sont distribuées aléatoirement à travers la matrice. Si le taux de déformation dépasse la valeur seuil $\dot{\gamma}_{STh1}$, le shear-thinning se manifeste par une organisation des particules en lames d'écoulement. Cette organisation laminaire réduit le nombre de collisions entre les particules, c'est-à-dire les pertes (η diminue). Une image souvent sollicitée par la communauté scientifique [20-22] est de comparer l'écoulement des particules en régime STh1 à des voitures qui se déplacent de manière ordonnée le long des voies d'une autoroute. Si le taux de déformation $\dot{\gamma}$ augmente encore davantage et finit par dépasser la valeur seuil $\dot{\gamma}_{ST}$, les forces appliquées par le champ de cisaillement rapprochent les particules en suspension à tel point que leurs mouvements deviennent corrélés. Nous sommes en régime de shear-thickening : la viscosité augmente. Les groupements corrélés de particules sont connus

sous le nom d'agglomérats hydrodynamiques ("hydroclusters") [20-23]. Il s'agit de forces hydrodynamiques de lubrification qui sont responsables de la microstructure induite par le champ de cisaillement. Plus la concentration en particules est élevée et plus il y a d'agglomérats de particules qui peuvent se former. Il faut bien souligner que les **hydroclusters** ne sont pas des agrégats (de particules "soudées" ensemble), mais correspondent plutôt à des **fluctuations locales et transitoires de la concentration en particules** (fig. 2.10). Il sera intéressant d'étudier de quelle manière et vers quels états les microstructures induites par le champ de cisaillement relaxent lorsque le taux de cisaillement appliqué s'annule ou prend une valeur stationnaire. Cette étude fait partie de ce travail.

2.5.2 Expériences dynamiques

Nous avons déjà précisé que, si nous réalisons des mesures dynamiques en régime de réponse linéaire, il serait obligatoire de choisir des amplitudes du champ d'excitation telles que les modules élastiques que nous voulons déterminer en soient indépendants. Dans les expériences dynamiques réalisées en rhéologie, nous nous intéressons par exemple au module de cisaillement complexe ou plus précisément aux modules de conservation G' et de perte G'' qui lui sont associés. En sollicitant l'échantillon par une déformation $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$, nous violons le régime de la réponse linéaire dès que G' et G'' commencent à dépendre de γ_0 . Si $\frac{dG'}{d\gamma_0} > 0$ et/ou $\frac{dG''}{d\gamma_0} > 0$, nous parlons du phénomène de "strain-hardening". Nous observons alors le "strain-softening", lorsque $\frac{dG'}{d\gamma_0} < 0$ et/ou $\frac{dG''}{d\gamma_0} < 0$. Les effets non-linéaires de strain-hardening et de strain-softening peuvent être induits par des changements microstructuraux à l'intérieur des suspensions colloïdales, à savoir des variations de la microstructure telles qu'elles viennent d'être discutées ci-dessus : organisation des particules colloïdales en lames, formation d'agglomérats de particules [20-27]. Le strain-hardening peut aussi être dû, par exemple, au couplage de l'onde au bain de phonons ou à des termes non-harmoniques (c.-à-d. des termes de troisième, quatrième,... ordre) dans le développement en série de Taylor du potentiel d'interaction intermoléculaire [1, 28]. Les coefficients dans les termes de troisième ordre, quatrième ordre,... étant en général petits par rapport à celui du deuxième ordre. Les termes non-harmoniques se manifestent surtout à des amplitudes d'excitation suffisamment élevées. Étant donné qu'il existe différents mécanismes impliqués dans les processus de strain-hardening et de strain-softening, les comportements du module de conservation ou de perte peuvent être très complexes. Nous présenterons des exemples dans ce travail.

3 Méthode expérimentale : la rhéométrie

Dans ce chapitre, nous allons décrire de manière succincte le rhéomètre utilisé au cours de ce travail et nous établirons le lien entre les grandeurs mesurées par la machine et les grandeurs rhéologiques usuelles telles que la viscosité ou le module de cisaillement complexe.

3.1 Le rhéomètre

3.1.1 Description schématique

Le rhéomètre utilisé au cours de ce travail est un rhéomètre Haake MARS II construit par ThermoFisher Scientific (Karlsruhe, Allemagne). Cet instrument permet l'étude des déformations dynamiques et des écoulements de la matière. Un rhéomètre est constitué de nombreux éléments. Une représentation schématique de l'instrument utilisé au cours de ce travail est donnée à la figure 3.1 où seuls les éléments les plus importants sont représentés.

En partant du bas de la figure 3.1, nous trouvons la géométrie de mesure dans laquelle doit être placée l'échantillon. La géométrie de mesure est constituée de deux parties : une plaque fixe (partie inférieure de la géométrie) et une plaque mobile (partie supérieure de la géométrie). Les deux plaques sont lisses, planes et parallèles. Elles peuvent avoir différents diamètres afin de s'adapter aux conditions expérimentales. La plaque mobile de la géométrie est entraînée par l'axe moteur.

Un encodeur optique (source de lumière, détecteur et disque solidaire de l'axe moteur) [1, 2] installé au-dessus de la géométrie de mesure permet de mesurer les angles de rotation φ ou les vitesses de rotation Ω de l'axe moteur avec une très grande précision. La fixation en un endroit suffisamment bas par rapport au moteur a pour objectif de minimiser l'influence des effets de complaisance de l'axe moteur [1]. Le disque contient un très grand nombre de bandes (dans le cas du MARS II, un million de bandes sont disposées [2] pour une résolution angulaire de 12 nano radians [1]). Ces bandes sont distribuées à la périphérie du disque. A l'aide de la source de lumière et du détecteur, nous enregistrons le mouvement des bandes pour déterminer l'angle de rotation et la

vitesse de rotation de l'axe. L'angle de rotation φ peut être converti en une déformation γ de l'échantillon. La vitesse de rotation Ω de l'axe est exploitée pour déterminer le taux de déformation $\dot{\gamma}$. La grande résolution de l'encodeur optique est fondamentale si nous voulons réaliser des mesures oscillatoires de petites amplitudes ou encore déterminer la viscosité d'un échantillon à des taux de déformation $\dot{\gamma}$ très faibles.

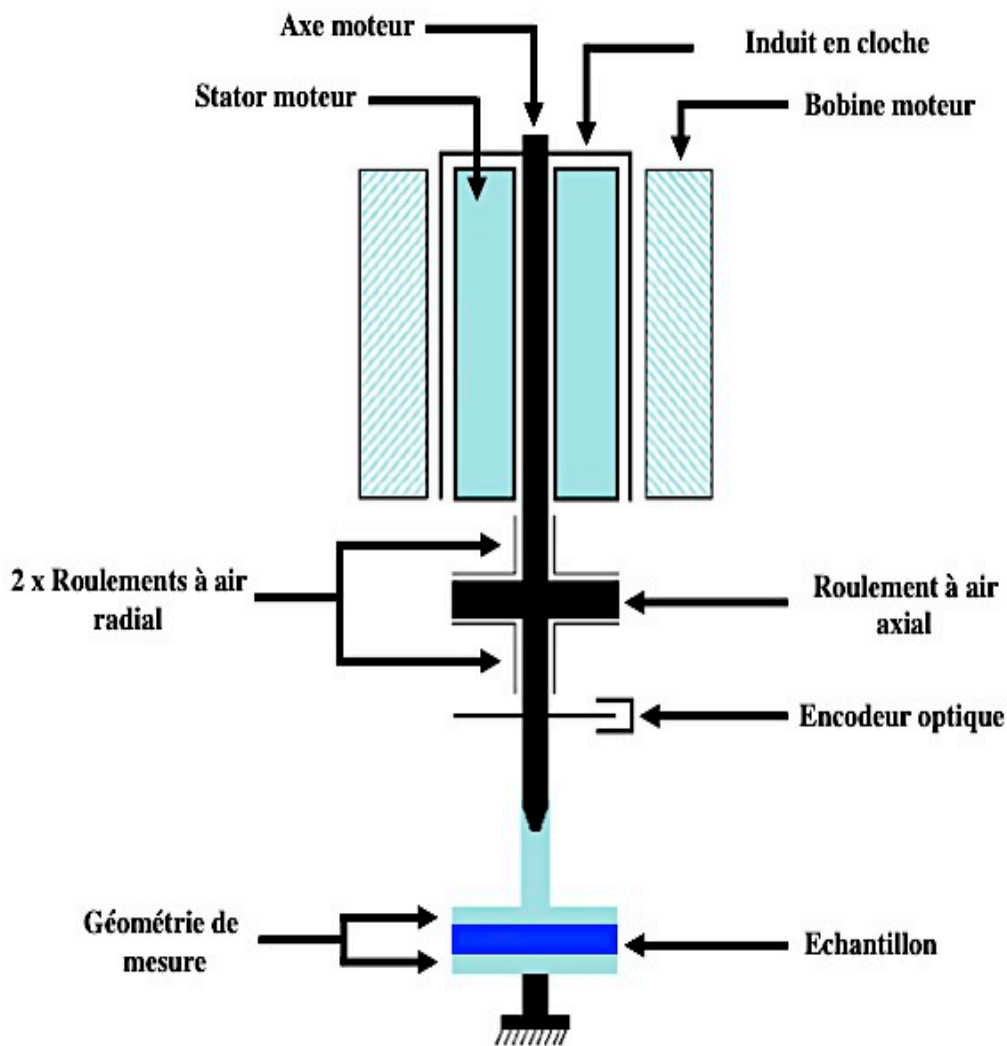


Figure 3.1 : Représentation schématique des différents constituants essentiels du rhéomètre MARS II. Schéma adapté en français des documents [3, 4].

Au-dessus de l'encodeur optique se trouvent les éléments permettant la stabilisation verticale et horizontale de l'axe moteur. Cette stabilisation est réalisée par des roulements à air ("air bearing" en anglais) [1-5]. Ce système de stabilisation consiste en trois éléments : deux larges roulements à air radial et un roulement à air axial. Tous ces roulements ont pour but de maintenir les parties mobiles de l'appareil en suspension

dans un “coussin d’air” créé par un flux d’air comprimé permanent. Par cette technique, les effets de friction des éléments mobiles, ainsi que les moments d’inertie des masses mobiles sont considérablement réduits [1, 2].

Enfin, l’axe moteur est relié directement à un induit en cloche [1-4] qui occupe l’espace libre entre deux enroulements inductifs fixes et concentriques qui jouent le rôle de bobine et de stator du moteur (fig. 3.1). Un champ d’induction magnétique variable créé par la bobine moteur induit des courants de Foucault dans l’induit en cloche qui sont à l’origine du moment du couple M entraînant l’axe du moteur. Le découplage de l’axe du moteur au stator et à la bobine permet de considérablement réduire le moment d’inertie de l’axe moteur.

Soulignons encore une fois que, dans le rhéomètre utilisé, les seuls paramètres pouvant être ajustés et contrôlés sont le moment du couple moteur M et l’angle de rotation φ décrit par l’axe moteur.

3.1.2 Les différents modes de mesure de l’instrument

Suivant le paramètre machine prédéfini, le moment du couple moteur M ou l’angle de rotation φ , nous distinguons deux modes de mesures distincts en rhéologie [2, 6, 7] : le mode CS (Controlled Stress) et le mode CD (Controlled Deformation).

3.1.2.1 Mode CS

Dans le cas du mode CS, l’expérimentateur prédéfinit une contrainte de cisaillement σ et par là, le moment du couple moteur M appliqué à l’échantillon. La déformation γ est obtenue à partir des angles de rotation φ mesurés par l’encodeur optique.

Un contrôleur électronique envoie le courant d’intensité I approprié au moteur qui produit le moment du couple moteur souhaité. De manière générale, le moment du couple moteur M comprend deux termes [4, 6] :

$$M = M_e + M_i \quad (3.1)$$

où M_e est le moment appliqué à l’échantillon étudié et M_i le moment nécessaire pour accélérer les parties mobiles de la machine. Le moment M_i prend en compte des frictions internes pouvant être produites dans l’instrument. Avant toute mesure rhéologique, les moments d’inerties des parties mobiles ainsi que les éventuelles

frictions internes de l'instrument sont déterminés par une mesure à charge à vide, c'est à dire sans échantillon.

3.1.2.2 Mode CD

Dans le cas du mode CD, l'expérimentateur prédéfinit une déformation γ de l'échantillon et par là, un angle de rotation φ de l'axe du moteur. La contrainte de cisaillement σ est obtenue à partir du moment du couple moteur M mesuré.

Afin d'établir l'angle de rotation φ , un contrôleur électronique envoie un courant d'intensité I approprié vers le moteur qui produit un couple de moment M dans le but d'obtenir l'angle de rotation φ désiré de l'axe moteur. Au début de la mesure, l'angle de rotation réel $\varphi_{réel}$ est habituellement différent de l'angle de rotation φ prédéfini. Par conséquent, le contrôleur électronique de l'appareil compare la valeur réelle et la valeur désirée, puis décide si le courant opérationnel I , et donc le moment du couple M appliqué, est adapté ou non. Si nécessaire, plusieurs boucles de contrôle sont exécutées jusqu'à ce que la valeur désirée de l'angle de rotation φ soit atteinte. Afin de mener à bien l'ajustement aussi rapidement que possible, notre rhéomètre est équipé d'un processeur de signal digital qui ne requiert que quelques millisecondes pour exécuter une boucle de contrôle [6].

Les deux modes de mesure CS et CD sont appropriés pour réaliser des mesures dynamiques. Toutefois, si nous étudions des échantillons très liquides, il est préférable de travailler en mode CS. Pour enregistrer des courbes d'écoulement, les taux de déformation $\dot{\gamma}$ sont prédéfinis. Le réglage d'une valeur donnée de $\dot{\gamma}$ est réalisé suivant la même procédure que le mode CD.

3.2 La géométrie de mesure plaque-plaque

Dans ce travail, nous avons essentiellement utilisé la géométrie de mesure plaque-plaque, voilà pourquoi nous la discuterons de manière plus détaillée dans la suite de ce paragraphe. De nombreuses informations supplémentaires concernant cette géométrie peuvent être trouvées dans [7-9].

Comme déjà mentionné dans ce chapitre, le système de mesure plaque-plaque est composé de deux disques lisses, plans et parallèles (fig. 3.2). Dans le cas de notre

rhéomètre, le disque supérieur est l'élément mobile et le disque inférieur est fixe. L'échantillon est introduit entre les deux disques. L'instrument règle une distance h entre les plaques prédéfinie par l'expérimentateur.

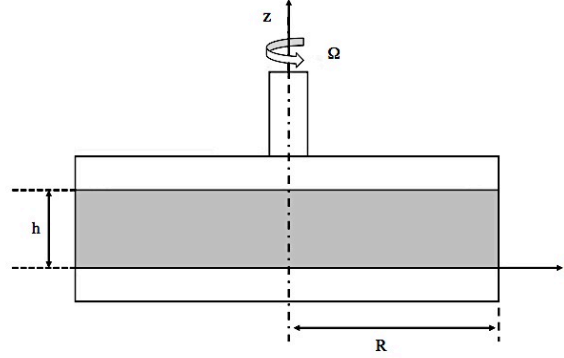


Figure 3.2 : Représentation schématique de la géométrie plaque-plaque de rayon R . La partie grisée correspond à l'échantillon dans la géométrie.

Soit un élément fluide choisi arbitrairement dans l'échantillon à une distance r de l'axe de rotation. En régime laminaire, quelque soit l'élément de l'échantillon considéré, son vecteur vitesse est parallèle aux disques. La vitesse v de l'élément fluide considéré vaut :

$$v(r, z) = \frac{r \Omega z}{h} \quad (3.2)$$

où z étant sa hauteur par rapport à la plaque inférieure. Le taux de déformation $\dot{\gamma}$ à cet endroit de l'élément fluide vaut alors :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{v(r, z)}{z} = \frac{r}{h} \Omega \quad (3.3)$$

Pour la déformation γ , nous trouvons :

$$\gamma(r) = \frac{r}{h} \varphi \quad (3.4)$$

Les équations 3.2, 3.3 et 3.4 montrent immédiatement que la vitesse locale v , la déformation γ et le taux de déformation $\dot{\gamma}$ dépendent du rayon r . Il s'établit donc un champ de déformation non homogène à travers l'échantillon. Ce champ est nul au centre et est maximal à la périphérie de la géométrie.

Si $r = R$, la contrainte de cisaillement σ est égale à (Annexe 1) :

$$\sigma(R) = \frac{M_e}{2\pi R^3} \left(3 + \frac{d \ln M_e}{d \ln \dot{\gamma}(R)} \right) \quad (3.5)$$

La géométrie plaque-plaque fait apparaître le coefficient de Rabinowitsch–Mooney, défini par $\frac{d \ln M_e}{d \ln \dot{\gamma}(R)}$ [10]. Comme le montre le développement mathématique présenté en Annexe 1, ce coefficient tient compte du fait que la contrainte de cisaillement σ varie en fonction du rayon r (et respectivement en fonction du taux de déformation $\dot{\gamma}$) dans le cas de la géométrie plaque-plaque. Le coefficient de Rabinowitsch–Mooney est directement évalué par le logiciel de l'instrument pendant la mesure. Si l'échantillon étudié est un fluide newtonien ($\sigma = \eta \dot{\gamma}$), le coefficient de Rabinowitsch–Mooney est strictement égal à l'unité [6-10].

Au cours de ce travail, nous avons utilisé des géométries plaque-plaque avec différents diamètres (géométries PP08, PP20 et PP35 avec respectivement des diamètres de 8, 20 et 35mm) afin d'être en mesure de couvrir la plus grande étendue possible de la réponse viscoélastique de nos différents échantillons.

3.3 Différents types de mesure en rhéologie

Un rhéomètre moderne tel que le MARS II permet de réaliser différents types de mesures parmi lesquelles figurent l'enregistrement de courbes d'écoulement et les mesures dynamiques. Dans la suite, nous discuterons de la rhéométrie d'écoulement et de la rhéométrie dynamique.

3.3.1 La rhéométrie d'écoulement

Dans ce type de mesure, le moteur de la machine est excité par un **courant continu** qui est à l'origine d'un moment du couple provoquant la rotation continue de l'axe moteur. Pour enregistrer une courbe d'écoulement $\sigma = f(\dot{\gamma})$, nous excitions le moteur du rhéomètre par un courant dont l'intensité varie linéairement en fonction du temps t . Ce courant donne naissance à un moment du couple moteur $M(t)$ qui est à l'origine du taux de déformation $\dot{\gamma}$ octroyé à l'échantillon. Le taux de déformation $\dot{\gamma}$ est calculé à partir de la vitesse de rotation Ω de l'axe moteur suivant l'équation 3.3. La contrainte de cisaillement σ est évaluée à partir de M_e selon l'équation 3.5. Connaissant ces grandeurs

rhéologiques, à savoir σ et $\dot{\gamma}$, il est possible de construire des courbes d'écoulement du type $\sigma = \sigma(\dot{\gamma})$ ou bien $\eta = \eta(\dot{\gamma})$. De telles courbes permettent de mettre en évidence les signatures caractéristiques de nos échantillons sous écoulement comme par exemple le plateau newtonien, le shear-thinning, le shear-thickening...

3.3.2 La rhéométrie dynamique

Toutes les mesures dynamiques réalisées dans ce travail ont été effectuées en mode CD. En alimentant le moteur par un **courant alternatif** de fréquence ω , nous octroyons à l'échantillon une déformation périodique du type :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (3.6)$$

où γ_0 est l'amplitude de la déformation appliquée. La déformation γ est déterminée à partir de l'angle de rotation φ de l'axe moteur mesuré par l'encodeur optique.

Si l'échantillon étudié possède des propriétés viscoélastiques, le moment du couple moteur M_e sera déphasé par rapport à la déformation $\gamma(t)$ appliquée. Il en résulte une contrainte de déformation σ donnée par :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (3.7)$$

où σ_0 est l'amplitude de la contrainte de cisaillement et δ l'angle de déphasage. La contrainte de cisaillement $\sigma(t)$ est calculée à partir de $M_e(t)$ suivant l'équation 3.5. Connaissant σ_0 , γ_0 et δ , nous pouvons déterminer les modules de conservation G' et de perte G'' en appliquant les équations 2.32.

3.4 Limites d'utilisation des géométries plaque-plaque

Après avoir discuté le fonctionnement du rhéomètre, les différents modes et les différents types de mesure, il est important de s'intéresser aux limites d'utilisation des différentes géométries plaque-plaque afin de les adapter au mieux aux différentes situations expérimentales rencontrées.

Le rhéomètre que nous utilisons est caractérisé par une vitesse de rotation maximale Ω_{\max} et un moment du couple moteur maximal M_{\max} . Il en résulte que, pour une valeur de l'entrefer h donnée, la valeur maximale de la déformation γ_{\max} , du taux de déformation $\dot{\gamma}_{\max}$ ou de la contrainte de cisaillement σ_{\max} dépendent du rayon R de la géométrie utilisée (éq. 3.3, 3.4 et 3.5). Il apparaît que plus un matériau est visqueux ou rigide, plus les contraintes de cisaillement σ que nous devons appliquer doivent être grandes pour le déformer et plus le rayon R de la géométrie plaque-plaque sera petit. En contrepartie, l'utilisation d'une géométrie de petit diamètre implique que les déformations γ et les taux de déformations $\dot{\gamma}$ maximaux restent faibles. Les valeurs maximales pour les géométries utilisées au cours de ce travail sont résumées dans le tableau A2.1 de l'Annexe 2.

En travaillant sur un rhéomètre tel que celui que nous utilisons, il faut toujours être conscient des effets d'inertie et de complaisance qui peuvent fausser les résultats de mesures.

Effets d'inertie :

Les effets d'inertie jouent surtout un rôle lorsque nous étudions des échantillons très fluides ou très peu rigides. Dans ce cas, le moment du couple nécessaire pour accélérer ou pour entretenir le mouvement de rotation de l'axe moteur devient comparable voir même plus grand que le moment du couple nécessaire pour déformer l'échantillon. Nous risquons de mesurer l'inertie des parties mobiles du rhéomètre au lieu des propriétés de l'échantillon. Pour contrôler les effets d'inertie, nous introduisons le rapport de moment TR ("Torque Ratio", en anglais). Il est défini comme le rapport entre le moment du couple M_i (associé aux différentes parties mobiles du rhéomètre) et le moment du couple M_e nécessaire pour déformer l'échantillon. Si I désigne le moment d'inertie, R le rayon de la géométrie, h la distance entre les deux plaques et ω la fréquence d'excitation, alors pour un échantillon de module de cisaillement complexe G^* et de viscosité complexe η^* , TR vaut [11] :

$$\text{TR} = \frac{M_i}{M_e} = \frac{I\omega^2 B}{|G_p^*|} = \frac{I\omega B}{|\eta^*|} = \frac{2hI\omega}{\pi R^4 |\eta^*|} \quad (3.8)$$

où B est un facteur de géométrie qui, pour la géométrie plaque-plaque, s'exprime par [4] :

$$B = \frac{2h}{\pi R^4} \quad (3.9)$$

Idéalement, TR doit tendre vers zéro. Dans ce cas, nous sommes certains de mesurer les propriétés de l'échantillon. Dans toutes les mesures réalisées au cours de ce travail, nous avons pris soin de contrôler le quotient TR calculé par le logiciel de notre instrument.

Effets de complaisance :

Les effets de complaisance jouent surtout un rôle lorsque nous étudions des échantillons très rigides. Dans ce cas, la résistance opposée par l'échantillon peut devenir tellement grande que l'axe du moteur se tord. Il en résulte que l'angle de rotation imposé par le moteur à la partie supérieure de l'axe ne correspond plus à l'angle de rotation de la plaque supérieure de la géométrie. Si dans une expérience dynamique, $\varphi_{M,0}$ désigne l'amplitude du mouvement oscillatoire de la partie supérieure de l'axe et $\varphi_{e,0}$ l'amplitude du mouvement oscillatoire du disque supérieur, c'est-à-dire de la lame d'échantillon en contact direct avec le disque supérieur, nous définissons un rapport d'angles AR ("Angle Ratio", en anglais) par [12] :

$$AR = \frac{\varphi_{e,0}}{\varphi_{M,0}} \quad (3.10)$$

Si C_g désigne la complaisance de l'axe, l'angle de torsion vaut :

$$\varphi_{g,0} = C_g \cdot M \quad (3.11)$$

où M est le moment du couple moteur. AR vaut alors :

$$AR = \frac{\varphi_{M,0} - \varphi_{g,0}}{\varphi_{M,0}} = 1 - \frac{C_g \cdot M}{\varphi_{M,0}} = 1 - C_g \cdot S^* \quad (3.12)$$

où S^* représente la dureté apparente de l'échantillon.

Idéalement, sans effet de complaisance, AR est égal à l'unité. Dans ce cas, l'angle de rotation imposé à la partie supérieure de l'axe par le moteur est intégralement transmis vers la plaque supérieure de la géométrie, c'est-à-dire à l'échantillon. Dans ce cas, nous sommes sûrs de mesurer les propriétés de l'échantillon et non pas la complaisance de l'axe moteur. Dans toutes les mesures réalisées au cours de ce travail, nous avons pris soin de contrôler le quotient AR calculé par le logiciel de notre instrument. Des explications supplémentaires sont données pour TR et AR en Annexe 2.

4 Matériaux

Les deux systèmes colloïdaux étudiés dans ce travail sont à base de la résine époxy oligomère de diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA). Dans le premier système, nous avons dispersé des nanoparticules d'alumine (Al_2O_3) et dans le second, des nanoparticules de silice (SiO_2). Il s'agit de nanoparticules inorganiques hydrophiles dans le cas des alumines et hydrophobes dans le cas des silices. Dans ce chapitre, nous allons décrire tout d'abord la résine DGEBA et ensuite, nous présenterons les deux types de nanocomposites.

4.1 La résine de diglycidyl éther de bisphénol A

La résine de diglycidyl éther de bisphénol A, plus connue sous la forme acronymique DGEBA est formée de molécules dont les deux extrémités comportent des cycles réactifs oxiranes : $-\text{OCHCH}_2$ (appelés groupements époxydes). La figure 4.1 représente la composition chimique de l'oligomère DGEBA :

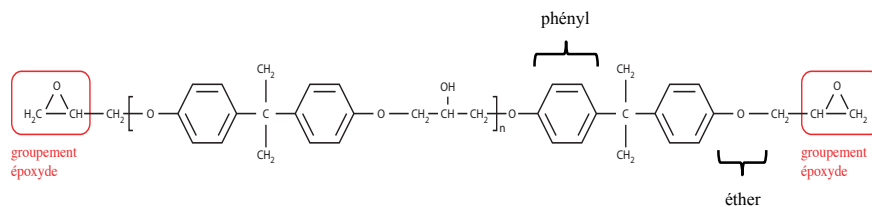


Figure 4.1 : Composition chimique de la DGEBA où n représente le degré de polymérisation.

La masse molaire de la résine DGEBA obéit à :

$$M_n = 340 + 248 \cdot n \text{ [g/mol]} \quad (4.1)$$

où n représente le degré de polymérisation de la chaîne moléculaire DGEBA. Si n est égal à 0, nous sommes en présence de molécules monomères de DGEBA. Si n est égal à $n = 1, 2, \dots$, nous sommes en présence de dimères, trimères...

Dans ce travail, deux types de résines DGEBA ont été étudiés :

- le DER 331 (Dow Plastics, Allemagne), $M_n \sim 374$ g/mol
- le DER distillé (Nanoresins AG, Allemagne)

Le DER 331 fait fonction de matrice époxy dans les nanocomposites remplis de nanoparticules d'alumine (Al_2O_3). L'autre résine appelée "DER distillé" (DER dist.) est quant-à-elle utilisée comme matrice dans les systèmes contenant des nanoparticules de silice (SiO_2). Selon le fabricant [1], le DER 331 est constitué de 85% de monomères et de 15% de dimères, trimères,... Dans le cas du DER distillé, aucune information n'est donnée concernant les proportions en monomères, dimères,... Il est à noter que, dans les deux systèmes étudiés, les degrés de polymérisation sont proches de zéro. Aussi bien la résine de DER 331 que le DER dist. représentent des systèmes formés en majorité par des chaînes très courtes de l'ordre de 2 à 3nm. Il s'agit donc d'oligomères.

Afin de quantifier d'éventuelles différences entre les comportements de transition vitreuse et d'écoulement des matrices DER 331 et DER dist., nous avons réalisé des mesures thermiques et rhéologiques sur ces deux produits. L'évolution en fonction de la température du module de la capacité thermique spécifique complexe $|c_p^*|$ a été mesurée par TMDSC (Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry) à l'aide d'un calorimètre Mettler-Toledo DSC 823° (méthode Topem). Pour déterminer les coefficients de viscosité η en fonction de la température, nous avons utilisé le rhéomètre Haake MARS II avec une géométrie plaque-plaque de diamètre 20mm.

Nous pouvons observer dans la figure 4.2 que la température de transition vitreuse thermique (pour une fréquence $\omega = 8.33$ mHz et un taux de chauffage de $0.3 K.min^{-1}$) obtenue par calorimétrie pour le DER 331 est de $(255.9 \pm 0.5) K$ alors que celle du DER dist. est de $(254.8 \pm 0.5) K$. Les coefficients de viscosité correspondant à une température de 298K montrent eux aussi une légère différence puisque nous obtenons une valeur de $\eta = (13 \pm 1) Pa.s$ pour le DER 331 et une viscosité de $\eta = (10 \pm 1) Pa.s$ pour le DER distillé. Malgré ces légères différences, la figure 4.2 nous permet d'observer que les comportements des deux résines utilisées comme matrices pour nos systèmes nanocomposites sont très proches aussi bien dans leurs comportements thermiques que dans leurs comportements rhéologiques.

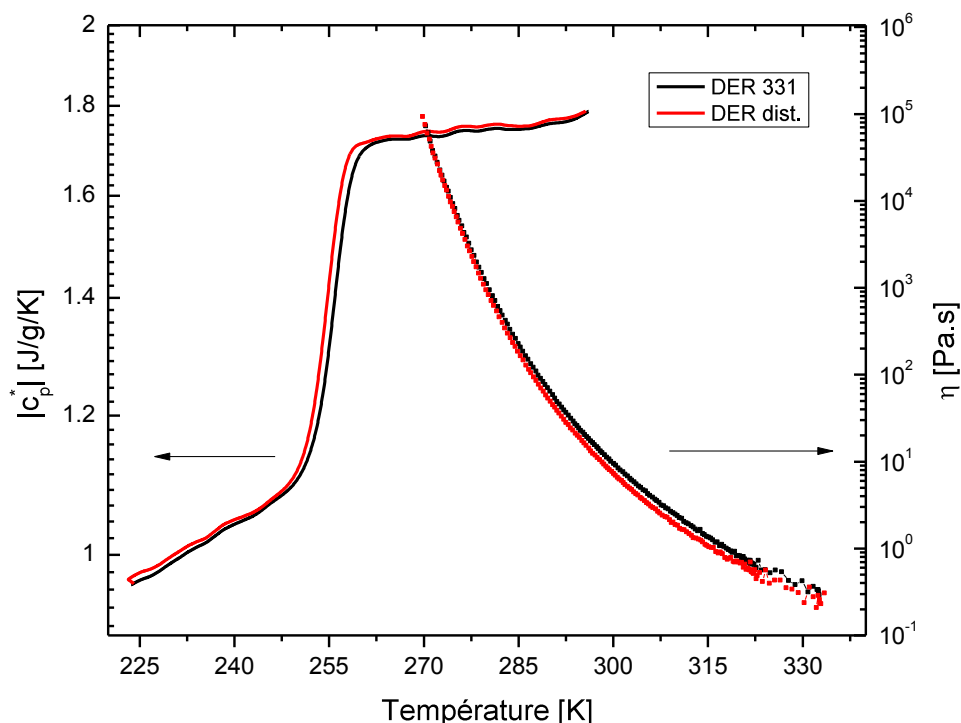


Figure 4.2 : DER 331 et DER dist. : comparaison des évolutions en fonction de la température du module de la capacité thermique spécifique complexe $|c_p^*|$ et du coefficient de viscosité η . Mesures calorimétriques : fréquence $\omega = 8.33\text{mHz}$, amplitude 0.5K et taux de chauffage 0.3K.min^{-1} . Mesures rhéologiques : $\dot{\gamma} = 0.1\text{s}^{-1}$ et taux de refroidissement -0.2K.min^{-1} .

Afin de ne pas alourdir la lecture de ce manuscrit et à la vue de la forte similitude entre les résines DER 331 et DER distillé, le terme DGEBA sera utilisé pour désigner ces deux résines époxy. Dans le cas où la distinction sera nécessaire entre les différentes matrices oligomères époxy, celle-ci sera faite.

Stockées pendant des périodes suffisamment longues à température ambiante, les résines DER 331 et DER dist. peuvent cristalliser partiellement [1-4]. Des informations supplémentaires sur l'état cristallin de la DGEBA peuvent être trouvées dans [5]. Pour fondre les éventuelles sphérules et cristallites formées lors d'un stockage prolongé et garantir ainsi un travail sur des résines amorphes, nous avons appliqué le protocole suivant : tous les échantillons étudiés sont maintenus chauffés à une température de 343K pendant 30 minutes avant d'être refroidis à une température de 298K et maintenus ensuite dans une étuve à cette température. La température de fusion des résines étant d'environ $T = 317\text{K}$, le protocole appliqué nous permet tout d'abord de fondre les éventuels cristaux. Si après avoir chauffé les échantillons et les avoir maintenus pendant

30 minutes à $T = 343\text{K}$, nous les refroidissons suffisamment rapidement (en quelques minutes) en-dessous de la température de fusion, nous obtenons des matériaux surfondus amorphes.

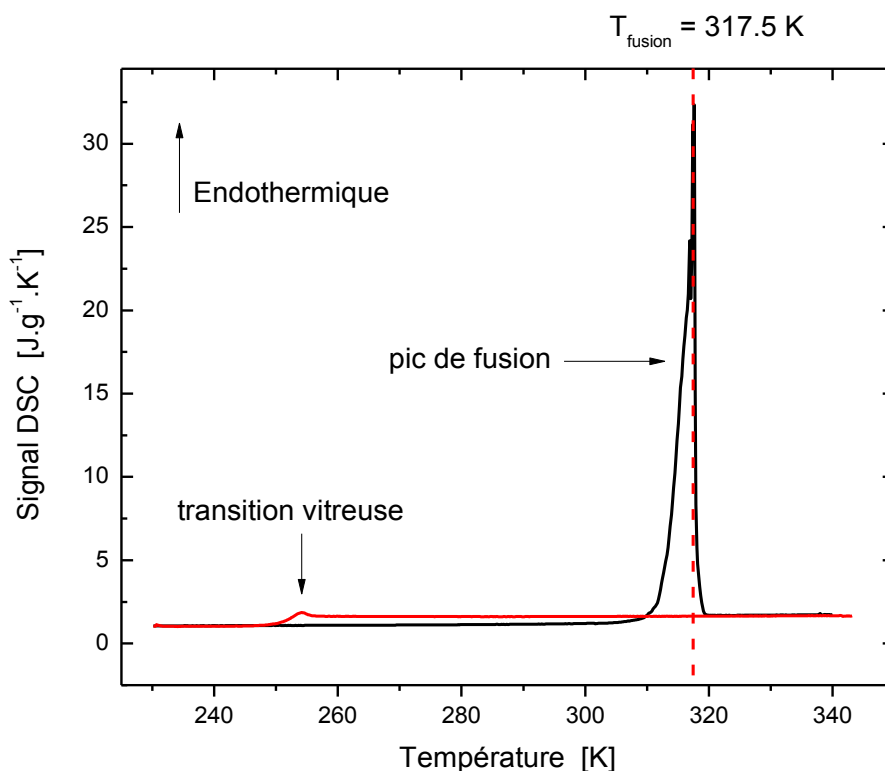


Figure 4.3 : Résine DER dist. : étude calorimétrique d'un échantillon initialement cristallin chauffé de 230K à 343K (courbe noire), puis maintenu à la température de 343K pendant 30 minutes, refroidi à 230K avec un taux de refroidissement de -14K.min^{-1} et réchauffé jusque 343K dans les mêmes conditions expérimentales (courbe rouge). Les deux courbes ont été enregistrées avec un taux de chauffage de 1K.min^{-1} .

Afin de contrôler l'efficacité du traitement thermique que nous venons de décrire, nous avons réalisé une expérience DSC (Differential Scanning Calorimetry, Mettler-Toledo DSC 823^e) sur un échantillon de DER distillé initialement dans un état cristallin. La figure 4.3 montre un pic de fusion lorsque nous chauffons l'échantillon de DER distillé complètement cristallisé de 230K à 343K avec un taux de 1K.min^{-1} . Après avoir maintenu l'échantillon à 343K pendant 30 minutes, nous l'avons refroidi à la température de 230K avec un taux de -14K.min^{-1} . Ensuite, nous avons réchauffé l'échantillon avec le même taux de chauffage que précédemment, à savoir 1K.min^{-1} . La figure 4.3 montre clairement qu'après le traitement thermique décrit, le matériau n'est plus cristallin et subit une transition vitreuse thermique à 252K.

4.2 Les systèmes nanocomposites DGEBA/ Al_2O_3 et DGEBA/ SiO_2

4.2.1 Nanocomposites à base de particules d'alumine (Al_2O_3)

Le système nanocomposite à base de particules d'alumine (Al_2O_3) étudié dans ce travail est préparé par l'*Institut für Verbundwerkstoffe* (IVW) de Kaiserslautern (Allemagne) par un mixage mécanique à fort cisaillement de nanoparticules primaires d'alumine dans de la résine DGEBA (DER 331).

Les nanoparticules d'alumine sont des particules commercialisées par Evonik Industries AG (Allemagne) sous le nom "Aeroxide AluC". D'après les indications données par le fabricant [6,7], les particules primaires d'alumine sont produites par condensation en présence de gaz noble à une température de 343K. Elles ne reçoivent aucun traitement de surface et ont un diamètre moyen d'environ 13nm. Leur surface spécifique mesure $(100 \pm 15)\text{m}^2/\text{g}$. Les nanoparticules d'alumine ainsi formées sont livrées sous la forme de poudre sèche. Des forces de Van der Waals et des interactions chimiques ("sintering") sont responsables de la formation d'agglomérats et d'agrégats de différentes tailles, non sphériques et poreux. Les dimensions linéaires de certains agrégats ou agglomérats peuvent atteindre 300nm [8].

Un pot de base, {DGEBA + 29 m% Al_2O_3 }, formé par la résine DGEBA DER 331 et des nanoparticules d' Al_2O_3 avec une concentration en masse (m%) de $x = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m_{\text{DGEBA}} + m_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = 29\%$ de particules d' Al_2O_3 correspondant à 14 pourcents en volume ($\Phi = 14 \text{ vol.}\%$) est obtenu en dispersant mécaniquement la poudre sèche d'alumine dans la matrice oligomère. La microscopie électronique en transmission révèle que la dispersion mécanique faite par un disperseur avec un broyage à billes (Torus Mill de VMA-Getzmann, Allemagne) permet finalement d'obtenir une distribution assez homogène d'agrégats d'alumine à l'intérieur de la matrice (fig. 4.4). Nous pouvons nous rendre compte que la taille moyenne des agrégats est inférieure à 100nm.

A la surface des nanoparticules d'alumine qui n'ont reçu aucun traitement de surface supplémentaire, il y a une accumulation de groupements hydroxyles (-OH). Ces groupements confient aux nanoparticules d'alumine un caractère hydrophile [9].

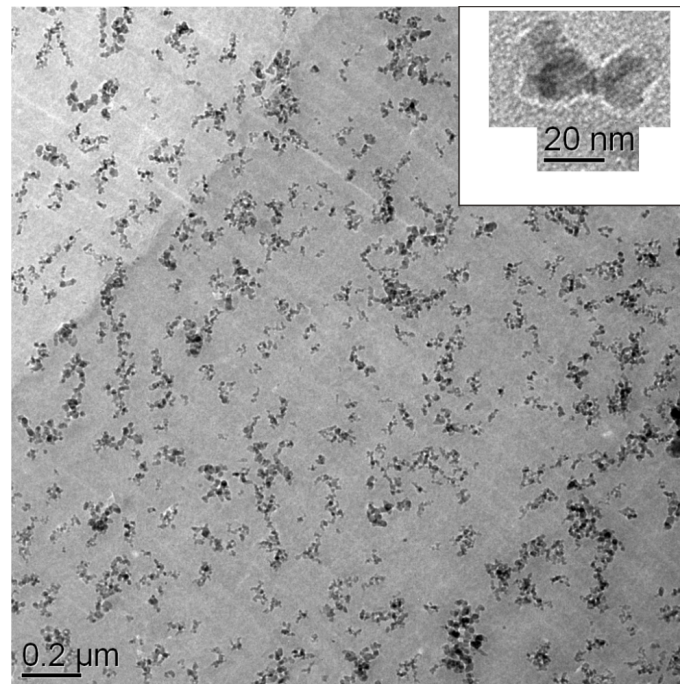


Figure 4.4 : Image de microscopie électronique en transmission (JEOL JEM 2011) du système nanocomposite {DGEBA + 7 m% Al_2O_3 }. L'encadré dans la figure montre deux particules primaires chimiquement soudées ("sintering") lors du processus de fabrication. L'échantillon a été coupé par microtomie.

Le pot de base, {DGEBA + 29 m% Al_2O_3 }, a été préparé par IVW à Kaiserslautern. Des informations supplémentaires sur le processus de fabrication peuvent être trouvées dans [7]. Dans ce travail, nous avons étudié des échantillons {DGEBA + x m% Al_2O_3 } avec $x = 0, 5, 10, 15, 17.5$ et 20 . Ils ont été obtenus en diluant le matériau de base, {DGEBA + 29 m% Al_2O_3 }, avec de la résine DER 331 suivant une méthode mise au point au laboratoire (Annexe 3)

4.2.2 Nanocomposites à base de particules de silice (SiO_2)

Tous les systèmes {DGEBA + x m% SiO_2 } où $x = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{DGEBA}} + m_{\text{SiO}_2}} = 0, 10, 20, 30$ et 40 m% ont été obtenus à partir d'un pot de base comprenant la résine DER distillé et 40 m% de nanoparticules de silice correspondant à 25 pourcents en volume, $\Phi = 25$ vol.% (Nanopox A410 [10], Nanoresins AG, Geesthacht, Allemagne). Ils ont été obtenus en diluant le pot de base, {DGEBA + 40 m% SiO_2 }, avec de la résine DER distillé suivant une méthode mise au point au laboratoire (Annexe 3).

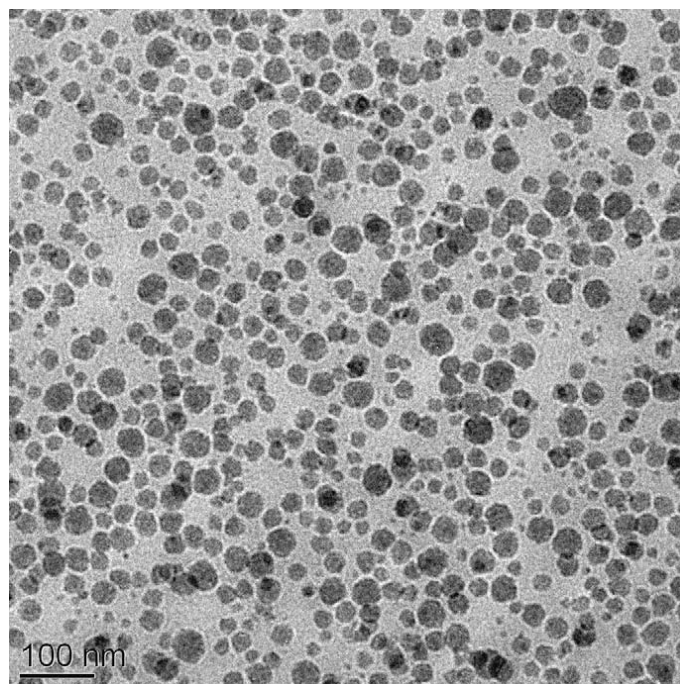


Figure 4.5 : Image de microscopie électronique en transmission (JEOL JEM 2011) du système nanocomposite {DGEBA + 40 m% SiO₂}. L'échantillon a été coupé par microtomie.

Les nanoparticules de silice ont un diamètre moyen de 20nm et possèdent une géométrie plutôt sphérique (fig. 4.5). Ces nanoparticules sont silanisées en surface [9-17]. Cette modification de la surface procure des propriétés hydrophobiques aux nanoparticules de silice [8, 9, 11].

En observant la figure 4.5, nous nous rendons compte que la répartition des nanoparticules à l'intérieur de la matrice est assez homogène et que la distribution de leurs tailles est étroite. Comme les nanoparticules de silice sont fabriquées par un processus sol-gel [11, 13] et recouvertes d'une couche silanisée, la formation d'agrégats n'a pas lieu [14-17].

4.3 Evolution des coefficients de viscosité des deux systèmes nanocomposites DGEBA/ Al_2O_3 et DGEBA/ SiO_2 en fonction de la concentration volumique en nanoparticules

Dans la figure 4.6, nous comparons les évolutions des coefficients de viscosité relatifs η_r (éq. 2.46) des systèmes $\{\text{DGEBA} + \Phi \text{ vol\% } \text{Al}_2\text{O}_3\}$ et $\{\text{DGEBA} + \Phi \text{ vol\% } \text{SiO}_2\}$ en fonction de la concentration volumique Φ à la température $T = 298\text{K}$. Pour déterminer les viscosités relatives η_r , nous avons exploité les coefficients de viscosité $\eta_{\text{DER } 331}(0) = 13\text{Pa.s}$ et $\eta_{\text{DER dist.}}(0) = 10\text{ Pa.s}$ indiqués à la page 34.

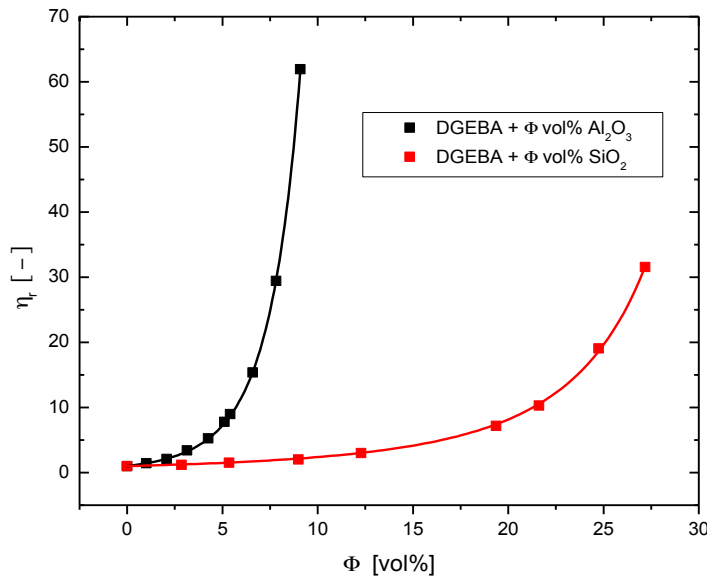


Figure 4.6 : Evolutions des coefficients de viscosité relatifs η_r des systèmes $\{\text{DGEBA} + \Phi \text{ vol\% } \text{Al}_2\text{O}_3\}$ et $\{\text{DGEBA} + \Phi \text{ vol\% } \text{SiO}_2\}$ en fonction de la concentration volumique Φ à la température $T = 298\text{K}$.

Comme attendu, nous observons que pour les deux systèmes, la viscosité relative η_r augmente si la concentration volumique Φ croît. Cependant, les variations du coefficient de viscosité relative η_r sont plus importantes dans le cas des systèmes DGEBA/ Al_2O_3 que dans le cas des systèmes DGEBA/ SiO_2 . Nous admettons que ces différents comportements sont essentiellement dus à la forme sphérique des SiO_2 , à leurs tailles inférieures à celles des Al_2O_3 et à leurs traitements en surface (silanisation). Le coefficient de viscosité légèrement plus petit de la résine du DER distillé comparé à

celui du DER 331 peut également jouer un rôle. Les deux comportements peuvent très bien être approximés par le modèle de Krieger-Dougherty (éq. 2.46). Dans le tableau 4.1, nous avons résumé les valeurs des paramètres Φ_{max} et $[\eta]$ fournis par les fits respectifs.

	Φ_{max} (vol%)	$[\eta]$
DGEBA/ Al_2O_3	21	34.6
DGEBA/ SiO_2	40	7.6

Tableau 4.1 : DGEBA/ Al_2O_3 et DGEBA/ SiO_2 : approximation des comportements $\eta_r(\Phi)$ par le modèle de Krieger-Dougherty (éq. 2.46) : valeurs des paramètres déterminées par les fits.

Nous pouvons constater que la concentration maximale de particules en suspension Φ_{max} pour les systèmes DGEBA/ SiO_2 vaut pratiquement le double que celle trouvée pour les systèmes DGEBA/ Al_2O_3 . Ce résultat ne nous étonne pas : en effet, nous pouvons introduire un plus grand nombre de petites sphères de SiO_2 dans la matrice avant que la valeur du coefficient de viscosité ne diverge que de particules plus grandes et fractales comme les Al_2O_3 . Taille, géométrie et traitement de surface se répercutent également sur la grandeur de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ qui est nettement plus petite dans le cas des systèmes remplis de nanoparticules de silice.

5 Comportement viscoélastique linéaire de la résine oligomère DGEBA

Comme mentionné déjà dans les chapitres précédents, la résine oligomère DGEBA fait fonction de matrice dans tous les systèmes nanocomposites que nous allons étudier dans ce travail. Avant de discuter le comportement des systèmes plus complexes tels que DGEBA/ Al_2O_3 et DGEBA/ SiO_2 , il est important de s'intéresser tout d'abord à la DGEBA. Nous savons (chapitre 4) que la DGEBA est un matériau vitrifiable : la transition du comportement liquide vers le comportement solide peut être induite soit d'une manière dynamique, soit d'une manière thermique. Dans les deux cas, la rhéologie est une méthode expérimentale appropriée pour analyser la vitrification. Quels sont les comportements dynamique (à température constante) ou thermique (à fréquence constante) auxquels nous pouvons nous attendre. Au chapitre 4, nous avons souligné que les molécules de DGEBA sont de petites tailles (2 à 3nm) : la DGEBA peut donc être considérée comme plutôt simple comparée aux polymères avec leurs longues chaînes. Dans une première approche, nous pourrions admettre que la réponse viscoélastique de la DGEBA pourrait être décrite par un processus de Debye (modèle de Maxwell).

5.1 Comportement viscoélastique attendu

Si nous partons de l'hypothèse que le comportement viscoélastique de la résine DGEBA obéit au modèle de Maxwell, les modules de conservation G' et de perte G'' obéissent à :

$$G'(\omega) = \frac{g_0(\omega\tau_\alpha)^2}{[1 + (\omega\tau_\alpha)^2]} \quad G''(\omega) = \frac{g_0(\omega\tau_\alpha)}{[1 + (\omega\tau_\alpha)^2]} \quad (5.1)$$

dans le cas d'une expérience dynamique et :

$$G'(T) = \frac{g_0 \left(\omega \tau_{\alpha,0} \cdot e^{\frac{\Delta G_\alpha}{R(T-T_V)}} \right)^2}{\left[1 + \left(\omega \tau_{\alpha,0} \cdot e^{\frac{\Delta G_\alpha}{R(T-T_V)}} \right)^2 \right]} \quad G''(T) = \frac{g_0 \left(\omega \tau_{\alpha,0} \cdot e^{\frac{\Delta G_\alpha}{R(T-T_V)}} \right)}{\left[1 + \left(\omega \tau_{\alpha,0} \cdot e^{\frac{\Delta G_\alpha}{R(T-T_V)}} \right)^2 \right]} \quad (5.2)$$

dans le cas d'une expérience en fonction de la température. Les équations 5.2 se dégagent des équations 5.1 en substituant à τ_α la loi VFT (éq. 2.15) qui décrit l'évolution du temps de relaxation en fonction de la température dans le cas du processus α .

La figure 5.1 (a) représente qualitativement l'évolution de G' et G'' en fonction de la fréquence ω à une température T donnée. Dans la figure 5.1 (b), nous avons esquissé de quelle manière G' et G'' varient en fonction de la température T à une fréquence ω donnée. Soulignons encore une fois que les comportements décrits par les équations 5.1 et 5.2 se basent sur le principe de Boltzmann. Ces équations présupposent donc que nous travaillons rigoureusement en régime linéaire.

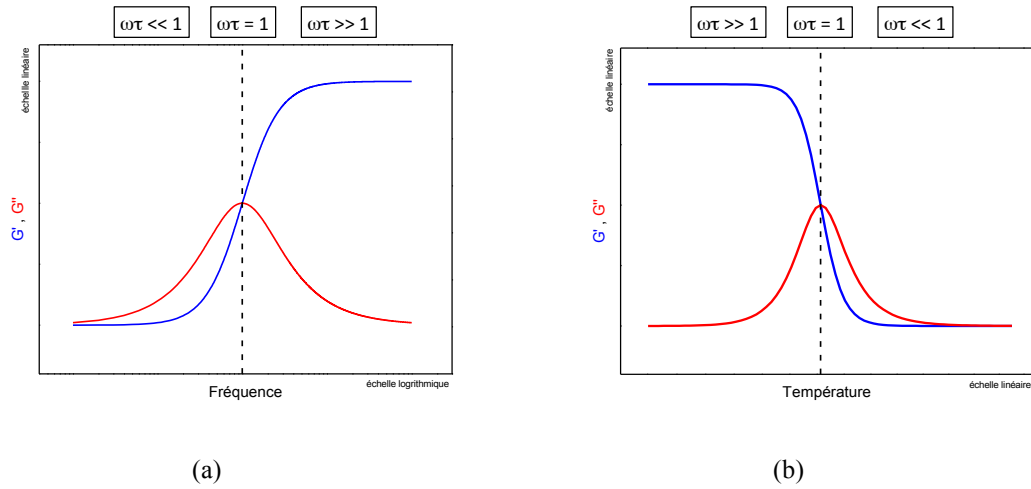


Figure 5.1 : (a) Représentation qualitative de l'évolution du module de conservation G' (courbe bleue) et de perte G'' (courbe rouge) en fonction de la fréquence ω à une température T donnée. (b) Représentation qualitative de l'évolution de G' (courbe bleue) et G'' (courbe rouge) en fonction de la température T à une fréquence ω donnée.

En observant les figures 5.1 (a) et 5.1 (b), nous nous rendons compte que les transitions vitreuses se manifestent par un échelon de G' et un maximum de perte de G'' (sa valeur maximale).

Les réponses viscoélastiques sont essentiellement dictées par le produit $\omega\tau_\alpha$:

- Si $\omega\tau_\alpha \ll 1$, le réarrangement des molécules est quasi-instantané suite à la perturbation. Nous parlons du régime “fast motion”.
- Si $\omega\tau_\alpha = 1$, l'échelle de temps expérimentale croise l'échelle de temps intrinsèque du matériau : nous observons la transition vitreuse dynamique, fig. 5.1 (a) ou la transition vitreuse thermique, fig. 5.1 (b).
- Si $\omega\tau_\alpha \gg 1$, les molécules ne sont plus capables de répondre à la perturbation. Nous parlons du régime “slow motion”.

5.2 Comportement viscoélastique mesuré

5.2.1 Réponse viscoélastique en fonction de la température

La figure 5.2 montre l'évolution des modules de conservation G' et de perte G'' de la DGEBA en fonction de la température T . Nous avons représenté des valeurs mesurées à l'aide d'un analyseur mécanique dynamique (DMA, Mettler-Toledo) et avec le rhéomètre MARS II. Tous les résultats obtenus ont été mesurés à une fréquence $\omega = 6.28\text{rad/s}$ (soit $f = 1\text{Hz}$).

Dans le cas de l'analyse mécanique dynamique, l'échantillon a été refroidi avec un taux de -0.5K.min^{-1} . Les valeurs obtenues par rhéométrie correspondent à des balayages en fréquences de $\omega = 0.314$ à 314rad/s (soit de $f = 50\text{mHz}$ à 50Hz) isothermes réalisés à différentes températures T . Nous avons utilisé les deux méthodes expérimentales pour être en mesure de juger la fiabilité des résultats obtenus. Nous constatons que dans les limites des incertitudes expérimentales, la rhéométrie et l'analyse mécanique dynamique fournissent des résultats comparables (fig. 5.2).

Qualitativement, le comportement viscoélastique de la DGEBA en fonction de la température T correspond à celui prédit par le modèle de Maxwell (fig. 5.1 b). Toutefois, une première analyse permet déjà de mettre en évidence deux différences entre le comportement modèle de Maxwell et le comportement réel de la DGEBA :

- i. dans l'état vitreux, la valeur expérimentale de G'' ne tend pas vers zéro,

- ii. à la transition vitreuse, $\omega\tau_\alpha = 1$, $G' \neq G''$ et $G'' \neq \frac{g_0}{2}$.

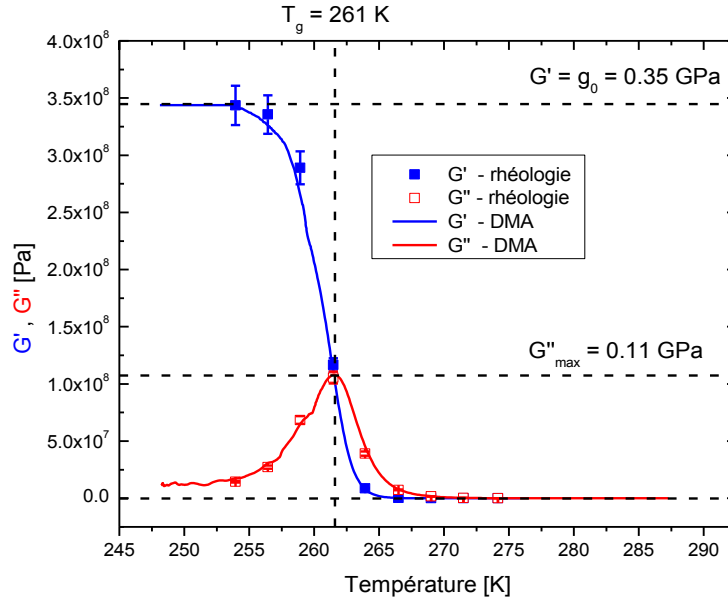


Figure 5.2 : Résine oligomère DGEBA : évolution du module de conservation G' et du module de perte G'' en fonction de la température. Les grandeurs ont été mesurées à une fréquence de $\omega = 6.28 \text{ rad/s}$ ($f = 1 \text{ Hz}$) par DMA et par rhéométrie (détails voir texte).

Notons encore que la transition vitreuse T_g survient à 261K pour $\omega = 6.28 \text{ rad/s}$. Comme attendu, cette température est supérieure à $T_{g,\text{stat}} = 244 \text{ K}$ [1, 2].

5.2.1 Réponse viscoélastique en fonction de la fréquence

La figure 5.3 montre l'évolution des modules de conservation G' et de perte G'' de la DGEBA en fonction de la fréquence ω . Le balayage en fréquences de $\omega = 0.314$ à 314 rad/s (soit $f = 50 \text{ mHz}$ à 50 Hz) a été réalisé à la température $T = 261.5 \text{ K}$.

A la température $T = 261.5 \text{ K}$, la transition vitreuse dynamique survient à la fréquence $\omega = 7.33 \text{ rad/s}$ (soit $f = 1.17 \text{ Hz}$). Etant donné qu'à la transition vitreuse dynamique, $\omega\tau_\alpha = 1$, le temps de relaxation à la température $T = 261.5 \text{ K}$ vaut $\tau_\alpha = \frac{1}{\omega} = 0.14 \text{ s}$.

Qualitativement, le comportement viscoélastique de la DGEBA en fonction de la fréquence correspond à celui prédit par le modèle de Maxwell (fig. 5.1 a). En observant la figure 5.3, nous remarquons toutefois qu'à la transition vitreuse dynamique (G''

maximal), le module de perte n'est pas égal au module de conservation. De plus, il est évident que la valeur maximale de G'' est inférieure à $\frac{g_0}{2}$.

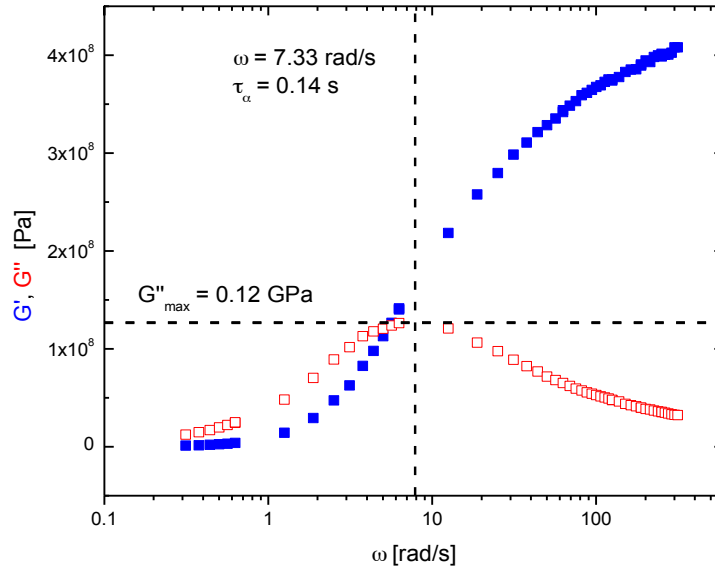


Figure 5.3 : Résine oligomère DGEBA : évolution du module de conservation G' (carrés bleus) et du module de perte G'' (carrés rouges) en fonction de la fréquence ω à la température $T = 261.5\text{K}$. L'intervalle de fréquences correspond à la fenêtre de travail $0.314 < \omega < 314\text{rad/s}$, soit $50\text{mHz} < f < 50\text{Hz}$.

Aussi bien pour le comportement viscoélastique thermique que pour le comportement viscoélastique dynamique de la résine oligomère DGEBA, un simple modèle de Maxwell ne suffit pas pour décrire les résultats fournis par l'expérience. Comme annoncé au paragraphe 2.3.1, il sera nécessaire d'utiliser une superposition de processus de relaxation de Debye (branchement en parallèle de plusieurs éléments de Maxwell) pour simuler le comportement viscoélastique réel de la résine. Avant de passer à cette étude, nous allons discuter la courbe maîtresse associée à la réponse viscoélastique de la DGEBA sur une gamme de fréquences beaucoup plus large que la fenêtre de travail du rhéomètre. En effet, le principe d'équivalence fréquence-température, nous permet d'étendre la plage de fréquence de 3 décades (fenêtre de travail du rhéomètre) à 12 décades en fréquences (courbes maîtresses, fig. 5.4).

Pour construire les courbes maîtresses $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$, nous exploitons le principe d'équivalence fréquence-température que nous avons introduit dans le paragraphe 2.4 et des mesures dynamiques isothermes réalisées à différentes températures en exploitant chaque fois la fenêtre de travail du rhéomètre. Les courbes mesurées aux différentes températures figurent dans l'Annexe 4. Avant de réaliser les mesures dynamiques, nous

avons attendu un temps suffisamment long afin de nous assurer que le système trouve un équilibre thermodynamique. Comme nous n'avons pas mesuré au voisinage immédiat de la transition vitreuse statique, $T_{g,stat} = 243K$ [2] (température minimale pour expérience dynamique $T = 254K$), les durées d'attente pour atteindre l'équilibre sont restées raisonnables. Les courbes maîtresses $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ correspondant à la température de référence $T_0 = 298K$ sont représentées dans la figure 5.4.

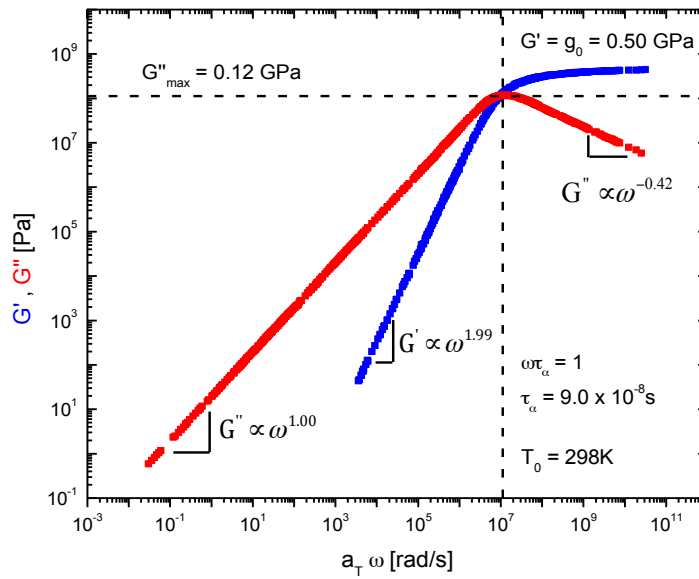


Figure 5.4 : Résine oligomère DGEBA : courbes maîtresses $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ pour les modules de conservation et de perte à la température de référence $T_0 = 298K$.

La question pouvant s'imposer est : pourquoi n'avons nous pas indiqué de valeurs pour $G'(a_T\omega)$ de la résine pure à des fréquences plus basses encore ? Pour y répondre, nous comparons la première valeur mesurée de G' , soit $G' = 43Pa$. La valeur correspondante du module de perte est $G'' = 70230Pa$. Le calcul de $\tan \delta = G''/G'$ nous mène à une valeur de $\tan \delta = 1633$, soit un angle de perte égal à $\delta = 89.965^\circ$. Le comportement de l'échantillon est donc extrêmement proche de celui d'un liquide newtonien ($\delta = 90^\circ$). Le module de perte correspond pratiquement au module de cisaillement complexe ($|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2}$), alors que le module de conservation est extrêmement sensible à la valeur de l'angle de perte δ . Si nous voulons indiquer des valeurs correctes du module de conservation, nous dépendons des valeurs correctes de δ fournies par le logiciel du rhéomètre. Pour trouver la valeur $G' = 0.64Pa$ (déterminée par extrapolation linéaire de $G'(a_T\omega)$ mesuré) à une fréquence $a_T\omega = 400rad/s$ (fig. 5.4), le logiciel du rhéomètre devrait fournir l'angle de déphasage égal à 89.995° . Pour obtenir la valeur exacte de G'

à $a_T\omega = 400\text{rad/s}$, nous devrions connaître l'angle de déphasage δ avec une précision d'au moins trois décimales derrière la virgule. Les incertitudes expérimentales sont cependant trop grandes pour assurer une telle précision de l'angle de déphasage δ .

Nous observons que le comportement du régime terminal qui se dégage de la théorie de réponse linéaire (voir §2.3.4.2) est rigoureusement vérifié : à des fréquences suffisamment basses, $G'(a_T\omega)$ est proportionnel à $\omega^{1.99 \pm 0.01}$ et $G''(a_T\omega)$ est proportionnel à $\omega^{1.00 \pm 0.01}$. Dans ce domaine de fréquences, le module de perte est de plusieurs ordres de grandeur plus grand que le module de conservation ($G'' \gg G'$). La DGEBA se comporte plutôt comme un liquide newtonien dans ce régime fréquentiel. L'énergie de déformation mise en jeu est dissipée intégralement sous forme de chaleur produite par les frictions entre les molécules lors de leur mouvement relatif.

Toujours conformément aux prédictions de la théorie de réponse linéaire, le module de conservation tend vers une valeur constante $G' = g_0 = 0.5\text{GPa}$ si $a_T\omega \rightarrow \infty$. Par contre, le maximum de perte ne correspond pas au point d'intersection des courbes $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ comme le prévoit le modèle de Maxwell. A la température de référence $T_0 = 298\text{K}$, la transition vitreuse dynamique a lieu à la fréquence $\omega = 1.1 \times 10^7 \text{ rad/s}$, soit $f = 1.8\text{MHz}$. Avec $\omega\tau_\alpha = 1$, nous obtenons un temps de relaxation $\tau_\alpha = 9.0 \times 10^{-8} \text{ s}$. Mentionnons aussi que G'' est égal à 0.12GPa au maximum de perte. Cette valeur est largement inférieure à $g_0/2 = 0.25\text{GPa}$, valeur de G'' prédite par le modèle de Maxwell au maximum de perte.

Finalement, à très hautes fréquences ($a_T\omega \rightarrow \infty$), nous observons que $G''(\omega) \propto \omega^{-0.42}$. Suivant le modèle de Maxwell, nous nous attendrions à ce que $G''(\omega) \propto \omega^{-1}$ (éq. 2.37) dans ce domaine de fréquence. Un comportement similaire a été observé sur l'Epon 828, un autre type de DGEBA [3]. Toujours à des fréquences très élevées, au-delà de la transition vitreuse dynamique, le module de conservation est nettement supérieur au module de perte ($G' \gg G''$). La DGEBA, dynamiquement vitrifiée, se comporte plutôt comme un solide. Une grande partie de l'énergie investie est emmagasinée sous forme d'énergie potentielle élastique dans les degrés de liberté configurationnels de la molécule. Pourtant, il ne faut pas perdre de vue qu'à cette température ($T = 298\text{K}$), la DGEBA est un liquide.

La discussion précédente nous amène à conclure que le comportement viscoélastique de la DGEBA ne peut pas être simulé par un seul élément de Maxwell. Si nous voulons tenir compte de toute sa complexité, nous devons recourir à la superposition de plusieurs processus de relaxation de Debye avec des poids et des temps de relaxation caractéristiques.

5.3 Analyse du comportement en fonction de la température des coefficients a_T et b_T

Comme décrite au paragraphe 2.4, l'application du principe d'équivalence fréquence-température fait intervenir des coefficients de translation horizontale, a_T et verticale, b_T . Dans la figure 5.5, nous avons représenté l'évolution en fonction de la température des logarithmes des coefficients a_T respectivement b_T utilisés pour construire les courbes maîtresses de la figure 5.4.

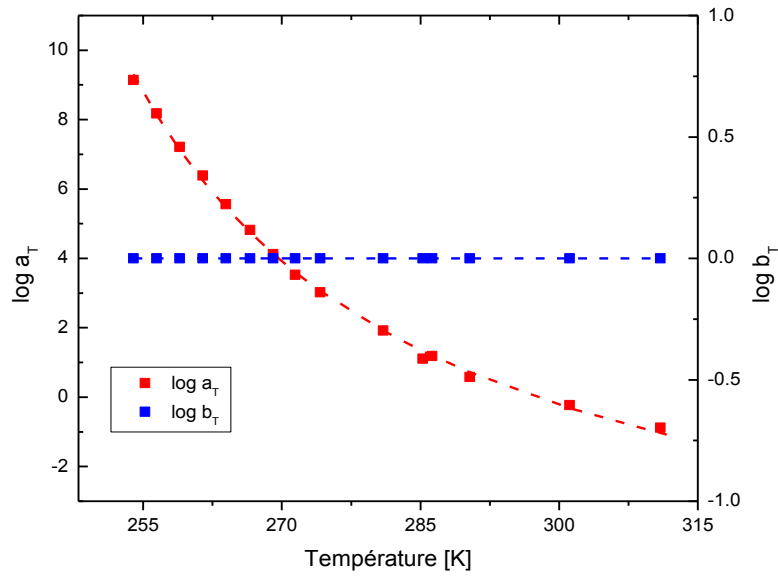


Figure 5.5 : Résine oligomère DGEBA : évolution en fonction de la température des logarithmes des coefficients a_T (rouge) et b_T (bleu) utilisés pour la construction des courbes maîtresses de la figure 5.4. Les tirets reliant les points de mesure font fonction de repère visuel.

Nous pouvons immédiatement constater dans la figure 5.5 que les $\log a_T$ et les $\log b_T$ varient différemment en fonction de la température T . En effet, alors que les $\log a_T$ semblent suivre une seule loi de puissance, les $\log b_T$ ne montrent un comportement constant en ne fluctuant que très faiblement autour de la valeur $\log b_T = 0$ sur toute la gamme de température étudiée.

Dans la figure 5.6, nous avons vérifié que les coefficients a_T se comportent de la même manière en fonction de la température que les temps de relaxation τ_α (équ. 2.38) qui, pour la DGEBA, obéissent à la loi empirique VFT (équ. 2.15) [1]. Pour la résine oligomère DER331, la température de Vogel-Fulcher-Tammann vaut $T_V = (221 \pm 1)\text{K}$ [2]. Il apparaît clairement que les coefficients $\log a_T$ dépendent linéairement de $(T -$

$T_V)^{-1}$. Cela suggère que, pour la DGEBA, il n'existe qu'un seul processus de relaxation : il s'agit du processus de relaxation α . Ainsi le comportement thermo-rhéologique de la DGEBA peut être considéré comme simple [4-8].

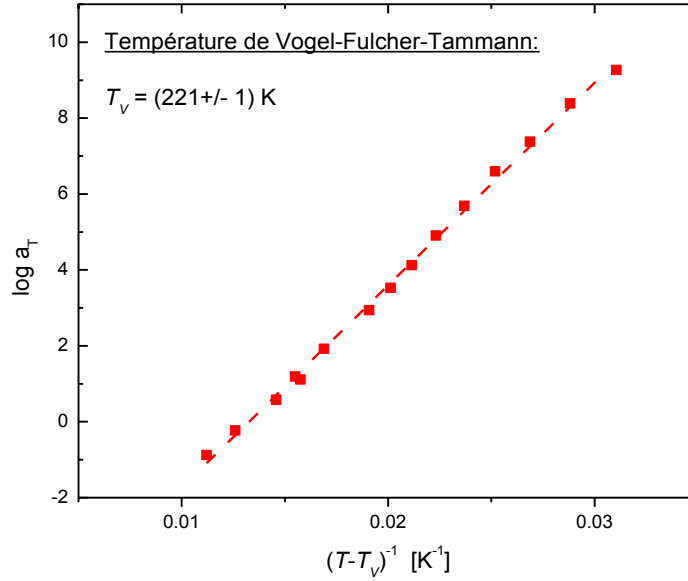


Figure 5.6: Résine oligomère DGEBA : vérification que les coefficients de translation horizontale a_T utilisés pour la construction des courbes maîtresses de la figure 5.4 obéissent à la loi empirique VFT. Les tirets reliant les points de mesure font fonction de repère visuel.

L'expérience nous apprend qu'à toutes les températures mesurées, $b_T = 1$. Suivant la discussion menée au chapitre 2, cela signifie que, dans le cas de la résine oligomère DGEBA, le produit ρT reste constant. Si la température diminue, la résine se densifie : l'expérience suggère que les variations $\Delta\rho$ de la densité sont proportionnelles à T^{-1} .

5.4 Spectres de relaxation

Nous avons mentionné déjà à plusieurs reprises qu'un seul élément de Maxwell (un seul processus de relaxation de Debye) est insuffisant pour décrire le comportement viscoélastique de la DGEBA. Pour approximer les courbes maîtresses $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ avec leurs "structures fines" respectives, nous sommes obligés d'appliquer un modèle qui prend en compte une superposition de processus de relaxation de Debye (éq. 2.37). Afin de déterminer les coefficients g_i et $\tau_{\alpha,i}$, nous utilisons le logiciel IRIS développé par H.H. Winter et M. Baumgaertel [9, 10]. Ce logiciel calcule ces

coefficients de façon à ce que l'écart quadratique moyen entre les valeurs calculées de G' et G'' et les valeurs mesurées de G' et G'' soit minimal (least squares fit) [10].

Dans le cas de la DGEBA, cinq termes (eq. 2.37) sont nécessaires pour approximer les courbes maîtresses de $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$. Les poids g_i et les temps de relaxation $\tau_{\alpha,i}$ sont résumés dans le tableau 5.1.

Relaxation	g_i [Pa]	$\tau_{\alpha,i}$ [s]
1	1.514×10^7	9.872×10^{-11}
2	3.751×10^7	1.746×10^{-9}
3	1.126×10^8	2.284×10^{-8}
4	1.884×10^8	1.054×10^{-7}
5	1.039×10^6	9.812×10^{-7}

Tableau 5.1 : Poids (g_i) et temps de relaxation ($\tau_{\alpha,i}$) des différents termes contribuant au comportement viscoélastique de la DGEBA (fig. 5.4).

Dans la figure 5.7, nous avons représenté les évolutions de G' et G'' (étoiles) en fonction de la fréquence $a_T\omega$ avec l'ensemble des contributions des différents termes (g_i , $\tau_{\alpha,i}$) aux fits respectifs.

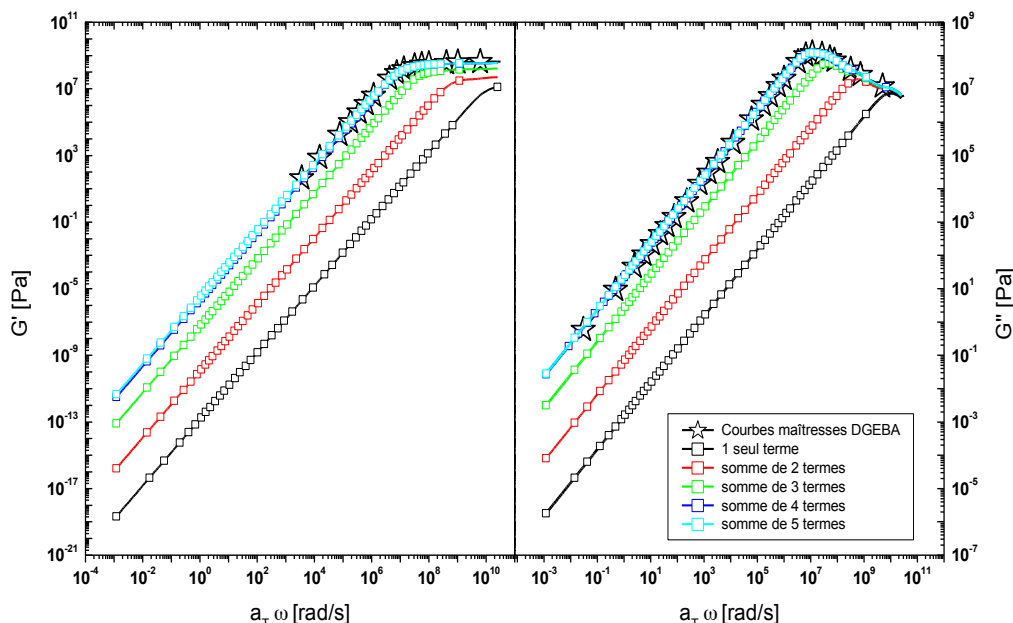


Figure 5.7 : Résine oligomère DGEBA : approximation des courbes maîtresses $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ (étoiles) par la superposition de plusieurs processus de Debye (termes).

Il devient apparent qu'il est nécessaire de superposer au moins cinq processus de relaxation de Debye pour approximer le comportement viscoélastique de la DGEBA.

5.5 Diagramme d'activation pour plusieurs systèmes DGEBA

La figure 5.8 représente les tracés d'activation $\ln \omega_\alpha (1000/T)$, où $\omega_\alpha = 1/\tau_\alpha$, des deux résines DER 331 et DER distillé utilisées dans ce travail. Nous observons que les résultats obtenus pour les deux résines se superposent pratiquement. Cela signifie que les deux résines montrent le même comportement de transition vitreuse (dynamique moléculaire comparable). Nous pouvons donc nous attendre à ce que les deux résines DER 331 et DER distillé possèdent des températures de transition vitreuse statique comparables. Pour le DER 331, $T_{g,stat} = 243K$ (paragraphe 5.2.1 et [2]).

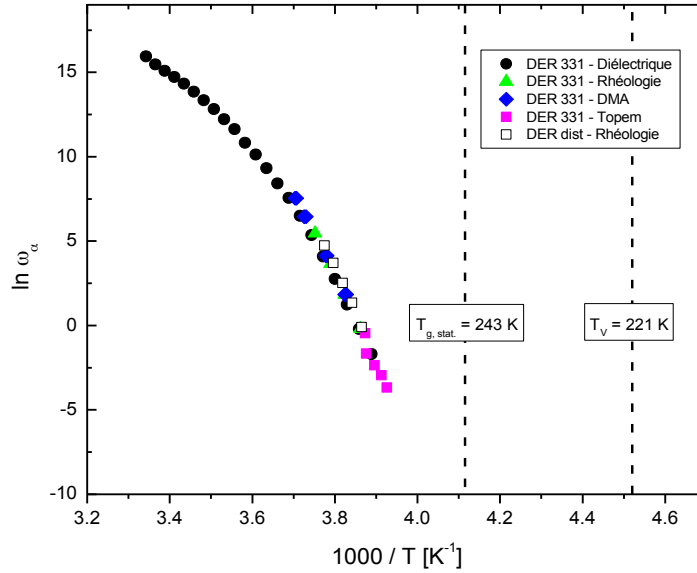


Figure 5.8 : Résine DER 331, DER dist. : diagrammes d'activation obtenus avec différentes méthodes de mesure expérimentales : spectroscopie diélectrique [2], rhéologie, analyse mécanique dynamique (DMA) et calorimétrie (méthode Topem).

Les tracés d'activation des deux résines sont courbés (coopérativité des mécanismes de relaxation moléculaire, chapitre 2) et peuvent être décrits par des lois empiriques de Vogel-Fulcher-Tammann. Dans le cas de la DER 331 [2], cette loi s'écrit (eq. 2.15) :

$$\tau_\alpha = \tau_{\alpha,0} \cdot e^{\frac{\Delta G_\alpha}{R(T-T_V)}}$$

avec $\Delta G = (9.3 \pm 0.4)\text{kJ.mol}^{-1}$, $\tau_0 = (4.9 \pm 0.4) \times 10^{-14}\text{ s}$ et $T_V = (221.2 \pm 0.4)\text{K}$.

Il existe toutefois des résultats expérimentaux [11] qui suggèrent que, dans le voisinage immédiat de $T_{g,stat}$, la loi de Vogel-Fulcher-Tammann n'est plus valable. En effet, sur la résine DGEBA DER 332 (résine monodisperse), il a pu être montré [11] qu'en s'approchant de $T_{g,stat}$ le tracé d'activation dévie du comportement VFT en s'aplatissant et, qu'au-delà de cette température $T_{g,stat}$, le processus de relaxation α disparaît [1, 11].

Remarquons encore que, dans le cas du DER 331, les résultats ont été obtenus par différentes sondes expérimentales (spectroscopie diélectrique, DMA, rhéologie et calorimétrie). Les points représentés pour le DER dist. ont été uniquement mesurés par rhéologie.

6 Comportement viscoélastique linéaire des systèmes nanocomposites DGEBA/ Al_2O_3 et DGEBA/ SiO_2

Des mesures calorimétriques (TMDSC) réalisées sur les systèmes DGEBA/ Al_2O_3 et DGEBA/ SiO_2 ont permis de mettre en évidence des premiers points communs ainsi que des premières différences entre les comportements thermiques des deux types de nanocomposites utilisés [1-3].

La figure 6.1 montre l'évolution en fonction de la température de la partie réelle $c_p^{\text{résine}}$ et de la partie imaginaire $c_p^{\text{résine}}$ de la capacité thermique spécifique complexe des nanocomposites $\{\text{DGEBA} + x \text{ m\% } \text{Al}_2\text{O}_3\}$ où $x = 0, 5, 22, 26$ et 29 .

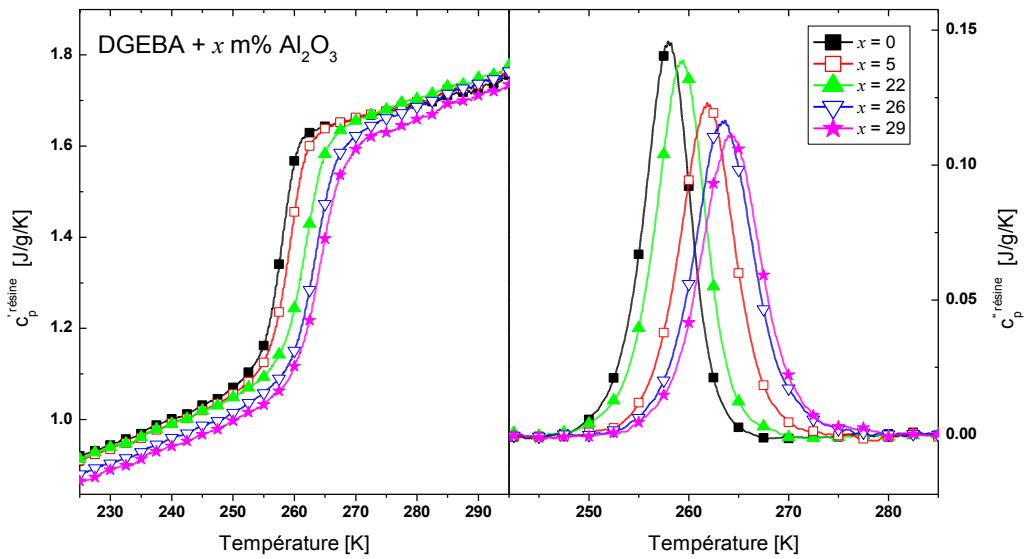


Figure 6.1 : Partie réelle ($c_p^{\text{résine}}$) et partie imaginaire ($c_p^{\text{résine}}$) de la capacité thermique spécifique complexe en fonction de la température pour les systèmes $\{\text{DGEBA} + x \text{ m\% } \text{Al}_2\text{O}_3\}$. c_p' et c_p'' ont été normalisés par rapport au contenu en masse de DGEBA. Détails sur la mesure TMDSC : taux de refroidissement $\beta = -0.3\text{K.min}^{-1}$, amplitude du signal périodique $T_A = 0.5\text{K}$ et période de la perturbation $t_p = 90 \text{ s}$ [1].

Dans la figure 6.2, nous avons représenté l'évolution en fonction de la température de la partie réelle $c_p^{\text{résine}}$ et de la partie imaginaire $c_p^{\text{résine}}$ de la capacité thermique spécifique

complexe des nanocomposites $\{\text{DGEBA} + x \text{ m\% SiO}_2\}$ où $x = 0, 10, 20, 30$ et 40 . Mentionnons que les capacités thermiques spécifiques représentées ont été normalisées par rapport à leur contenu en masse de DGEBA.

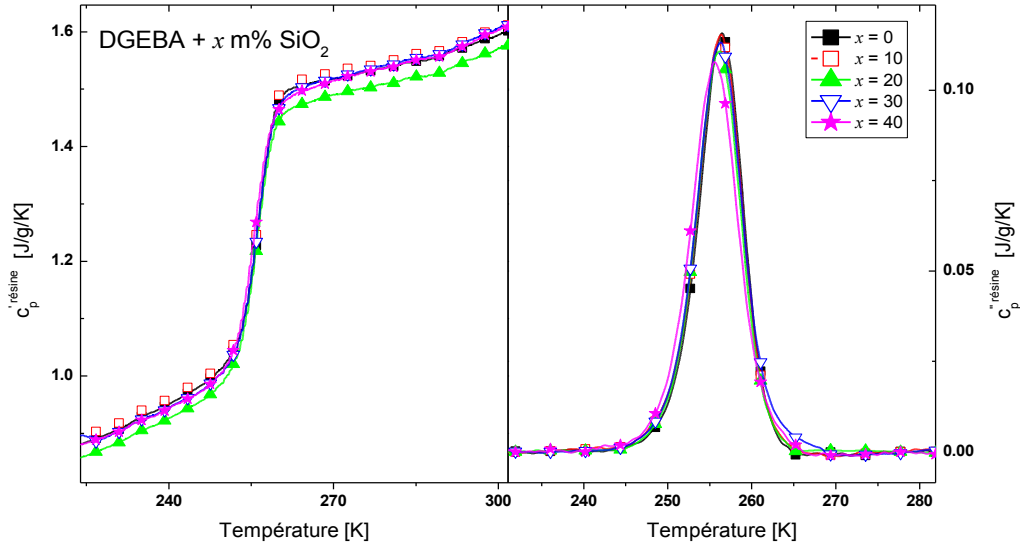


Figure 6.2 : Partie réelle ($c_p^{r \text{ résine}}$) et partie imaginaire ($c_p^{i \text{ résine}}$) de la capacité thermique spécifique complexe en fonction de la température pour les systèmes $\{\text{DGEBA} + x \text{ m\% SiO}_2\}$. c_p^r et c_p^i ont été normalisés par rapport au contenu en masse de DGEBA. Détails sur la mesure TMDSC : taux de chauffage $\beta = +0.3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, amplitude du signal périodique $T_A = 0.5 \text{ K}$ et période de la perturbation $t_p = 120 \text{ s}$ [3].

Dans les deux cas, la transition vitreuse thermique se manifeste par un échelon de la partie réelle et un maximum de perte dans la partie imaginaire. Il est intéressant de noter que dans l'état vitreux et dans l'état liquide, les valeurs des parties réelles et imaginaires sont pratiquement indépendantes de la concentration en nanoparticules. Les différentes natures des nanoparticules (Al_2O_3 et SiO_2) se manifestent surtout à la transition vitreuse thermique. Dans le cas des systèmes $\{\text{DGEBA} + x \text{ m\% SiO}_2\}$, la température de transition vitreuse thermique et les pics de perte sont pratiquement indépendants de la concentration en nanoparticules. Par contre, dans le cas des systèmes $\{\text{DGEBA} + x \text{ m\% Al}_2\text{O}_3\}$, la concentration en nanoparticules influe aussi bien sur la température de transition vitreuse thermique que sur la forme des pics de pertes. Plus la concentration en alumine augmente et plus la température de transition vitreuse thermique est élevée. L'augmentation de la concentration en nanoparticules Al_2O_3 se manifeste également par une réduction de la hauteur et par un élargissement des pics de perte. Les auteurs de la publication [1] ont attribué ce comportement à un accroissement du rayon hydrodynamique des nanoparticules d'alumine résultant de leurs interactions avec les molécules de DGEBA (groupements $-\text{OH}$ à la surface des nanoparticules d'alumine).

Le fait que la transition vitreuse thermique est quasiment indépendante de la concentration en nanoparticules suggère que l'accroissement de la mobilité des molécules de DGEBA au voisinage des nanoparticules de silice (silanisation de la surface) compense la diminution de la mobilité des molécules résultant de l'augmentation de la concentration en nanoparticules de SiO_2 .

Abstraction faite de leurs influences sur le comportement de transition vitreuse, les nanoparticules ne manifestent aucun autre effet sur l'évolution de la capacité thermique spécifique complexe. Ce résultat est étonnant si nous prenons en compte le caractère fortement hétérogène de ces deux systèmes.

Si nous nous rappelons que dans le tracé d'activation de la résine pure DGEBA (fig. 5.8) différentes méthodes expérimentales conduisent à des fréquences de relaxation ω_α comparables, il est justifié de se poser la question de savoir si l'étude du comportement viscoélastique linéaire des systèmes nanocomposites par rhéologie possède le potentiel de fournir de nouvelles informations. Toutefois, il faut souligner que l'information que nous pouvons extraire d'un diagramme d'activation est uniquement valable si les résultats expérimentaux représentés ont été obtenus en régime de réponse linéaire et en équilibre.

Dans ce chapitre (et dans le suivant), nous allons mettre en évidence que, dans le cas de ces systèmes nanocomposites (systèmes hétérogènes), il est nécessaire de prendre des précautions si nous voulons respecter les conditions imposées par le régime de réponse linéaire. Nous montrerons, tout d'abord sur un système DGEBA/ Al_2O_3 , que des phénomènes non-linéaires existent et de quelle manière ils se répercutent sur les mesures dynamiques. Puis, nous discuterons le comportement viscoélastique linéaire des systèmes DGEBA/ Al_2O_3 et nous le comparerons à celui de la matrice DGEBA. Finalement, nous discuterons des analogies et des différences entre les systèmes DGEBA/ Al_2O_3 et DGEBA/ SiO_2 .

6.1 Système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } : respect et non-respect du régime de réponse linéaire

Comme déjà mentionné au chapitre 5, pour réaliser des courbes maîtresses documentant le comportement viscoélastique d'un échantillon sur une vaste gamme de fréquences, nous devons réaliser des balayages en fréquences isothermes à différentes températures. Avant de procéder à ces expériences, il est essentiel de vérifier dans chaque cas les

conditions de régime de réponse linéaire. A cette fin, nous organisons, en tant qu'expériences préliminaires, des balayages en amplitudes de déformation, c'est-à-dire que nous enregistrons des courbes $G'(\gamma_0)$ et $G''(\gamma_0)$ à différentes fréquences ω .

La figure 6.3 représente l'évolution du module de conservation G' du système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } en fonction de l'amplitude de déformation γ_0 à différentes fréquences ω à la température $T = 303\text{K}$.

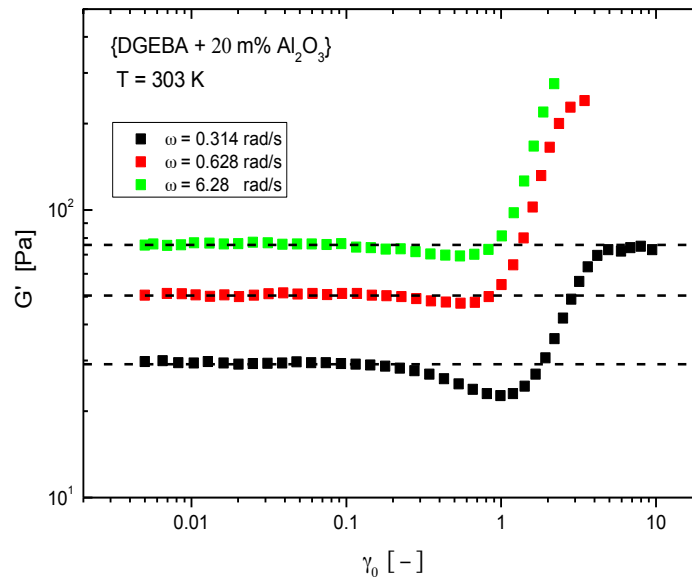


Figure 6.3 : {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } : évolution du module de conservation G' en fonction de l'amplitude de déformation γ_0 à différentes fréquences ω . L'expérience est réalisée sous condition isotherme à la température $T = 303\text{K}$. Les lignes pointillées sont fonction de repère visuel.

Quelque soit la fréquence, si l'amplitude de déformation γ_0 est suffisamment faible, $G'(\gamma_0) = \text{constante}$ (régime linéaire). La valeur de cette constante dépend de la fréquence : plus ω est élevée et plus le matériau durcit dynamiquement. Si nous augmentons l'amplitude de déformation γ_0 , nous pouvons clairement observer que le système commence à dévier de son comportement linéaire à partir d'une certaine amplitude critique fortement dépendante de la fréquence. Le comportement non-linéaire se manifeste de deux manières différentes : strain-softening et strain-hardening (chapitre 2). Le régime de strain-softening s'intercalant entre le régime linéaire et le régime de strain-hardening. Ces comportements seront discutés plus amplement au chapitre 7.

De quelle manière ces non-linéarités se répercutent-elles sur des mesures dynamiques telles que $G'(\omega)$?

Dans la figure 6.4, nous avons représenté le module de conservation G' du système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } en fonction de la fréquence ω à la température $T = 303\text{K}$.

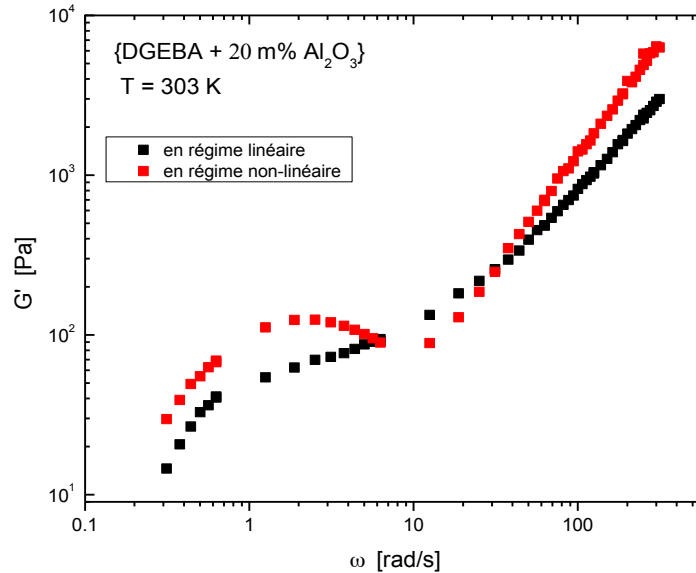


Figure 6.4 : {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } : évolution du module de conservation G' en fonction de la fréquence ω à la température $T = 303\text{K}$. L'une des courbes (carrés noirs) a été enregistrée en régime linéaire, l'autre (carrés rouges) en régime non-linéaire.

La courbe noire illustre la réponse de l'échantillon dans le cas où l'amplitude de déformation correspond au régime de réponse linéaire. La courbe rouge montre des anomalies qui apparaissent lorsque nous excitions l'échantillon avec une déformation d'amplitude trop élevée.

Dans toutes les expériences conduisant aux résultats présentés dans la suite de ce chapitre, nous avons rigoureusement pris soin de respecter les conditions imposées par le régime de réponse linéaire.

6.2 Comportement viscoélastique linéaire du système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 }

Quelle est l'influence des nanoparticules Al_2O_3 sur le comportement viscoélastique linéaire de la matrice DGEBA ? Pour répondre à cette question, nous avons réalisé sur le système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } des balayages en fréquences isothermes à

différentes températures T . La figure 6.5 illustre l'évolution des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence ω . L'intervalle de fréquences exploité correspond dans chaque cas à la fenêtre de travail du rhéomètre, c'est-à-dire de $\omega = 0.314$ à 314 rad/s . À chaque température, nous avons respecté une période d'attente suffisamment longue pour s'assurer que le système se trouve en équilibre thermique (voir aussi chapitre 5).

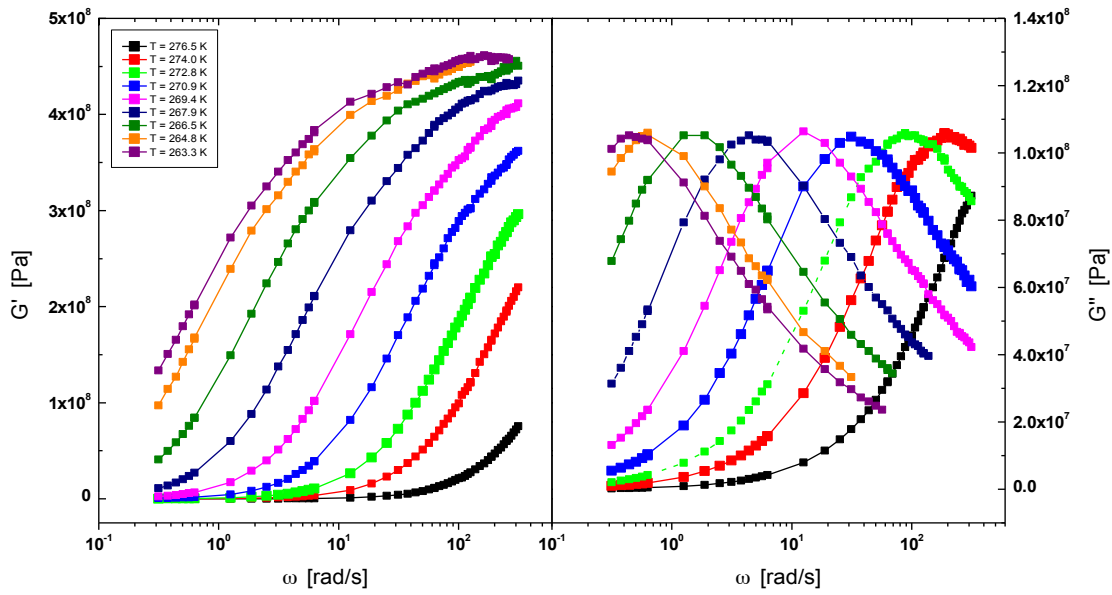


Figure 6.5 : {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } : évolution isotherme des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence à différentes températures T . Les lignes reliant les points de mesure font fonction de repère visuel.

Nous pouvons clairement observer sur la figure 6.5 que plus la température diminue :

- plus les valeurs de G' correspondant à une valeur donnée de ω augmentent (solidification dynamique de l'échantillon),
- plus les maximums de dissipation correspondant à G'' sont décalés vers des fréquences plus basses.

Pour un maximum de dissipation obtenu à la température T_i , la condition $\omega_i \tau_\alpha(T_i) = 1$ est vérifiée. Il en résulte le temps de relaxation associé au processus α : $\tau_\alpha(T_i) = 1/\omega_i$.

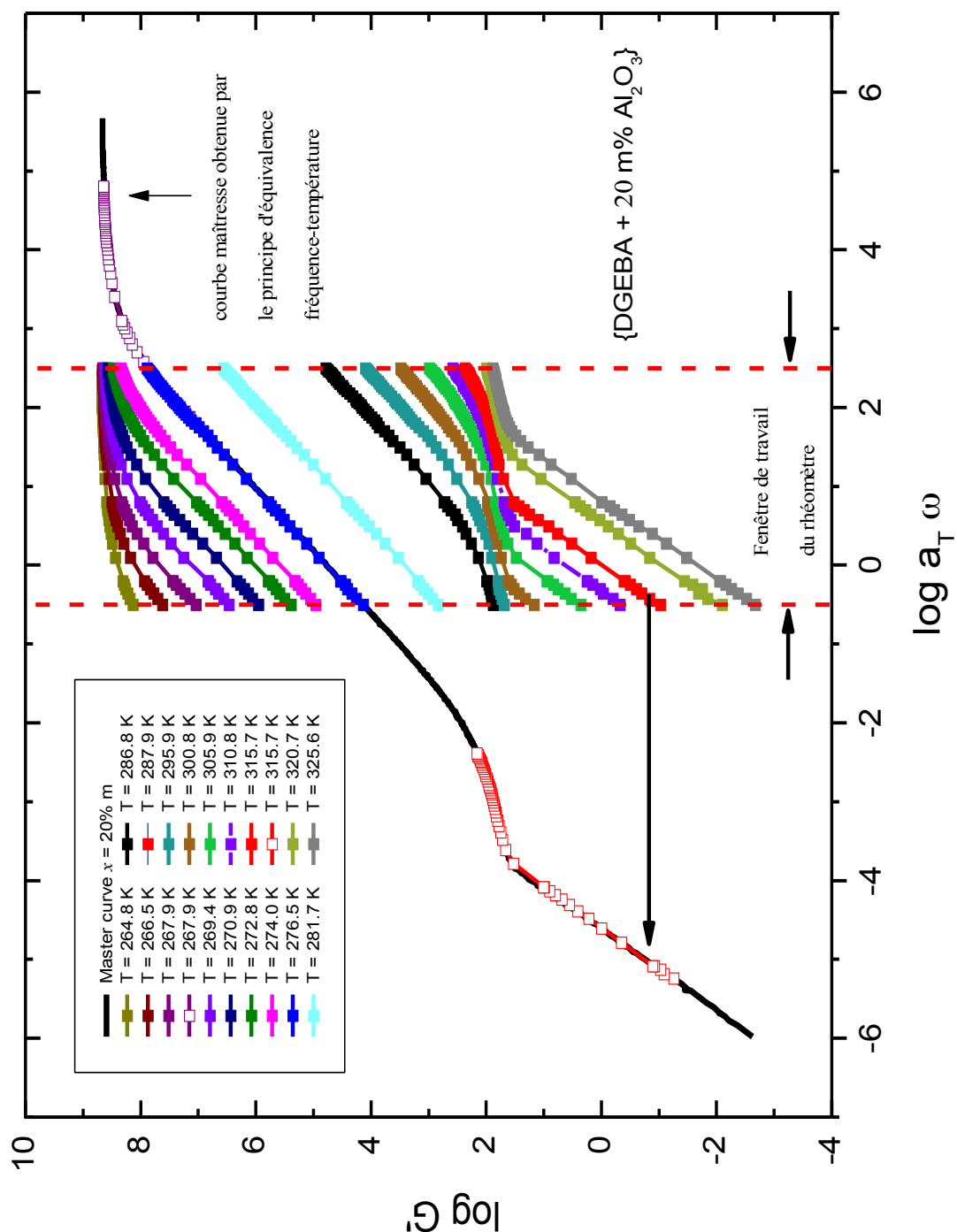


Figure 6.6 : $\{DGEBA + 20 \text{ m\% } Al_2O_3\}$: construction de la courbe maîtresse $G'(a_T \omega)$ à partir des courbes mesurées de manière isotherme à différentes températures T (fig. 6.5) dans la fenêtre de travail du rhéomètre. La température de référence est $T = 276.5 \text{ K} = T_0$. Les lignes reliant les points de mesure font fonction de repère visuel.

La figure 6.6 illustre la construction de la courbe maîtresse $G'(a_T\omega)$ à partir de toutes les courbes expérimentales obtenues pour le système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 }. Les courbes obtenues aux plus basses températures sont représentées dans la figure 6.5. Le procédé (basé sur le principe d'équivalence fréquence-température) a été expliqué au chapitre 2. Une construction analogue exploitant exactement les mêmes coefficients de translation a_T et b_T que ceux utilisés pour construire $G'(a_T\omega)$ fournit la courbe maîtresse $G''(a_T\omega)$.

Dans la figure 6.7, nous avons représenté les courbes maîtresses $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ pour le nanocomposite {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 }. La température de référence est $T_0 = 298\text{K}$ et la réponse viscoélastique s'étend sur pratiquement douze décades de fréquence.

Tout d'abord, il faut souligner que la construction de deux courbes maîtresses monotones et continues de $G'(a_T\omega)$ et de $G''(a_T\omega)$ a été possible. Nous reviendrons sur ce point un peu plus loin dans la discussion. Qualitativement, le comportement de transition vitreuse dynamique du système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } est comparable à celui de la matrice DGEBA (fig. 5.4). Une fois vitrifié dynamiquement (c'est-à-dire à des fréquences très élevées), la valeur du module de conservation G' du nanocomposite tend vers la valeur constante $G' = g_{0\ 20\text{m}\% \text{Al}_2\text{O}_3} = 0.53\text{GPa}$ qui est très comparable à celle trouvée pour DGEBA ($G' = g_{0\ \text{DGEBA}} = 0.50\text{GPa}$, fig. 5.4). Quant au temps de relaxation associé au processus α à la température $T_0 = 298\text{K}$, nous trouvons avec $\tau_{\alpha\ 20\text{m}\% \text{Al}_2\text{O}_3} = 9.2 \times 10^{-7}\text{ s}$, une valeur qui est plus grande que celle trouvée pour la matrice pure ($\tau_{\alpha\ \text{DGEBA}} = 9.0 \times 10^{-8}\text{ s}$) à la même température. Les nanoparticules d'alumine ralentissent donc la dynamique moléculaire associée au processus α . En analogie avec la résine DGEBA, nous observons aux plus basses fréquences des branches de courbe correspondant au régime terminal, à savoir que $G' \propto \omega^2$ et $G'' \propto \omega$.

Toutefois, dans le nanocomposite {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 }, il s'intercale entre le régime terminal et la transition vitreuse dynamique un comportement que nous n'observons pas pour le système pur. L'aplatissement de $G'(a_T\omega)$ que nous constatons aux fréquences $a_T\omega$ comprises entre 0.1 et 30 rad/s suggère l'existence d'un processus de relaxation α' supplémentaire à des basses fréquences. Dans la figure 6.8, nous avons représenté les anomalies en $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ avec une meilleure résolution. Il apparaît que l'aplatissement de $G'(a_T\omega)$ va de pair avec un changement de pente de $G''(a_T\omega)$. Alors que le module de perte G'' continue à croître avec la pente 1 du régime terminal après l'anomalie (c.-à-d à des fréquences $a_T\omega \geq 2\text{rad/s}$), le module de conservation G' augmente proportionnellement à $\omega^{1.3}$ si $a_T\omega \geq 50\text{rad/s}$.

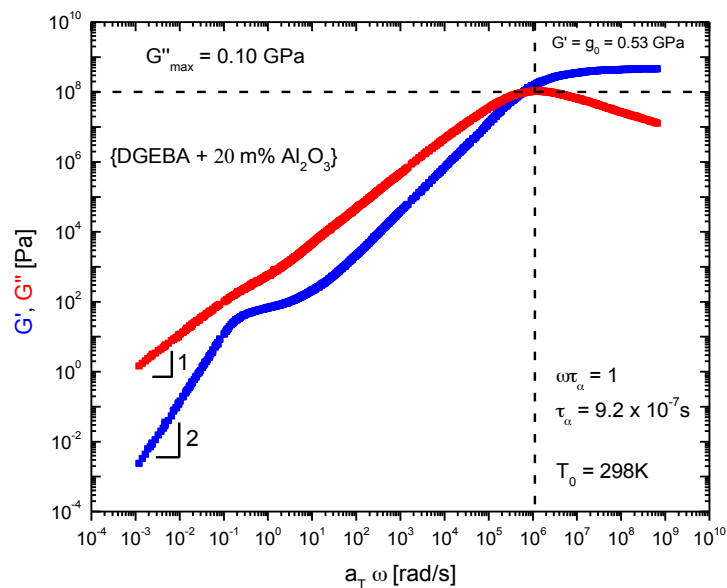


Figure 6.7 : {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } : courbes maîtresses $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ pour les modules de conservation et de perte à la température de référence $T_0 = 298\text{K}$.

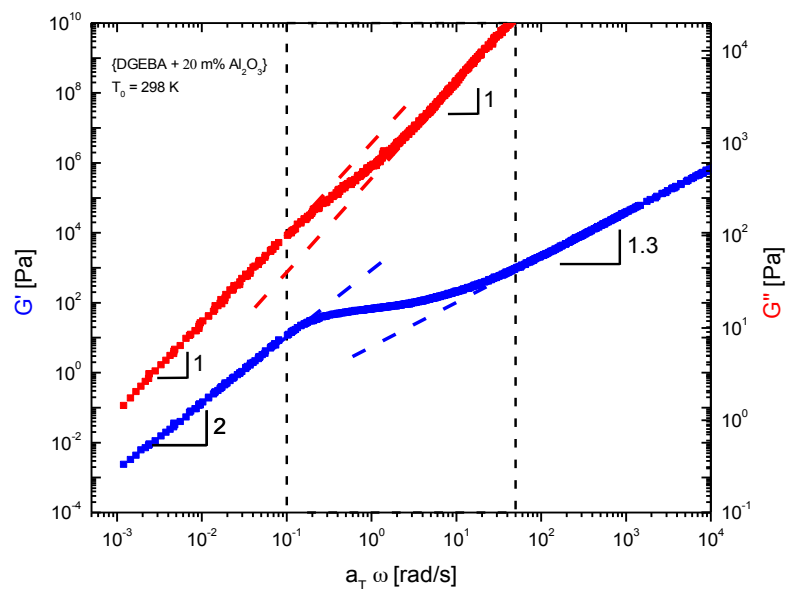


Figure 6.8 : {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } : mise en évidence des anomalies manifestées par $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ aux basses fréquences (fig. 6.7) à la température de référence $T_0 = 298\text{K}$.

L'expérience suggère ainsi que, dans le cas du système $\{\text{DGEBA} + 20 \text{ m\% Al}_2\text{O}_3\}$, nous avons affaire à deux processus de relaxation distincts : le processus de relaxation lent α' et le processus de relaxation α qui est ralenti par rapport au processus équivalent dans la matrice DGEBA. Il en résulte que, contrairement à la matrice pure, le nanocomposite ne représente plus un système simple du point de vue thermo-rhéologique. Il s'impose la question suivante : pourquoi la construction des courbes maîtresses monotones et continues de $G'(a_T\omega)$ et de $G''(a_T\omega)$ est quand même possible ?

La construction des courbes maîtresses à une température de référence T_0 repose sur le principe d'équivalence fréquence-température qui fait intervenir des coefficients de translation horizontale a_T et verticale b_T (chapitre 2). A l'image de la situation telle qu'elle s'est présentée pour la résine DGEBA, nous trouvons, dans le cas du système nanocomposite $\{\text{DGEBA} + 20 \text{ m\% Al}_2\text{O}_3\}$, que la construction des courbes maîtresses $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ ne fait pas recours à des translations verticales des courbes mesurées. Il en résulte qu'aux températures auxquelles nous avons réalisé les expériences isothermes, les coefficients de translation verticale b_T sont tous égaux à 1. Cela signifie que dans le nanocomposite considéré, les nanoparticules d'alumine n'ont pas d'influences sur les variations du volume de l'échantillon en fonction de la température. Les variations de la masse volumique obéissent à : $\Delta\rho \sim T^{-1}$.

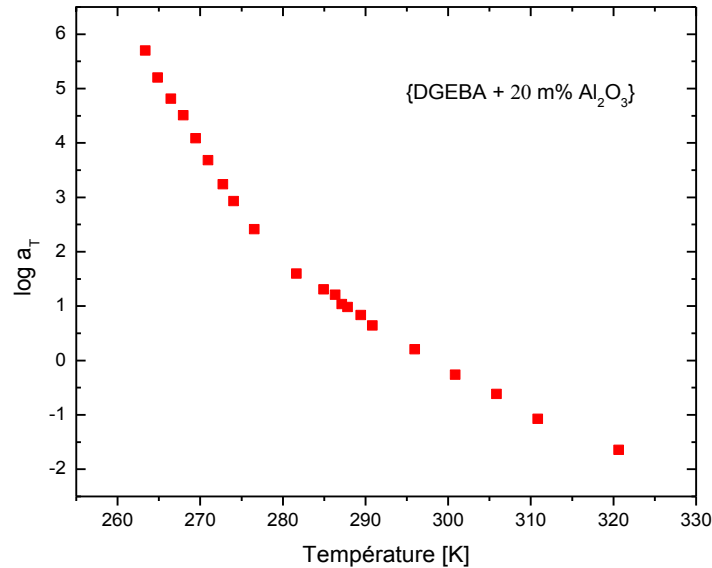
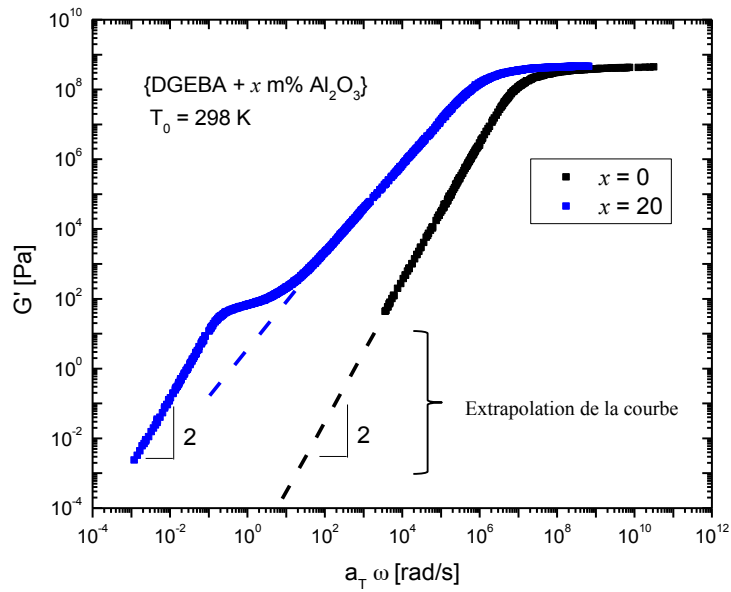


Figure 6.9 : $\{\text{DGEBA} + 20 \text{ m\% Al}_2\text{O}_3\}$: évolution en fonction de la température T des logarithmes des coefficients de translation horizontale a_T utilisés pour la construction des courbes maîtresses de la figure 6.7.

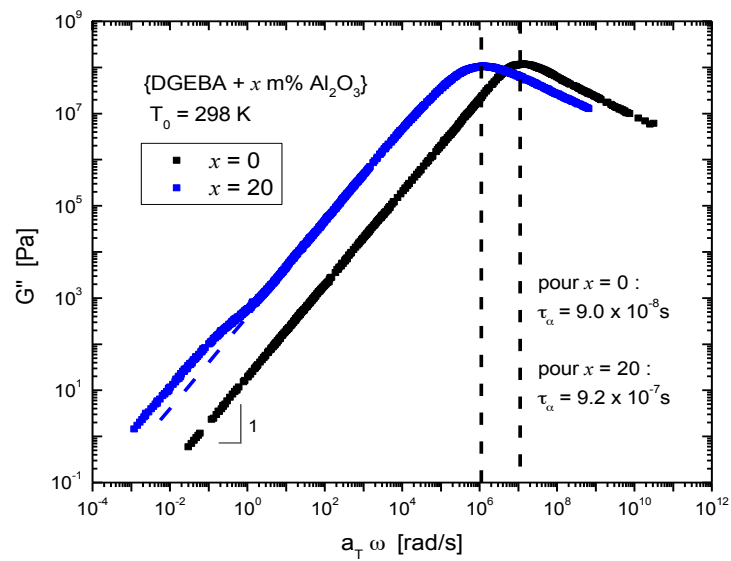
Dans la figure 6.9, nous avons représenté les logarithmes des coefficients de translation horizontale, $\log a_T$, en fonction de la température. Nous pouvons clairement observer que, dans la représentation choisie, les logarithmes des coefficients de translation horizontale, $\log a_T$, correspondant aux températures élevées, c'est-à-dire utilisés pour "synthétiser" le comportement du processus de relaxation α' évoluent d'une manière monotone et continue par rapport aux coefficients exploités à des températures plus basses. Dans le cas du système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 }, la construction de courbes maîtresses $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ est donc possible parce que l'apparition du processus de relaxation α' induit par la présence des nanoparticules ne provoque aucune discontinuité dans l'évolution des coefficients de translation horizontale.

6.3 Comparaison des systèmes DGEBA et {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 }

La figure 6.10 compare les courbes maîtresses $G'(a_T\omega)$ (fig. 6.10 a) et $G''(a_T\omega)$ (fig. 6.10 b) obtenues à la température de référence $T_0 = 298\text{K}$ pour le nanocomposite {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } et la matrice pure DGEBA (fig. 5.4). Il n'existe aucune évidence expérimentale que le processus de relaxation lent α' soit également présent dans la matrice pure. Comme, dans la matrice pure, il n'existe pas d'anomalie dans le comportement de $G''(a_T\omega)$ jusqu'aux fréquences les plus basses (voir fig. 6.10 b), nous avons, dans la figure 6.10, linéairement extrapolé la courbe maîtresse $G'(a_T\omega)$ de la DGEBA pour être en mesure de comparer visuellement les comportements correspondant au régime terminal dans les deux systèmes.



(a)



(b)

Figure 6.10 : Comparaison des courbes maîtresses (a) $G'(a_T \omega)$ et (b) $G''(a_T \omega)$ obtenues à la température de référence $T_0 = 298 \text{ K}$ pour la DGEBA pure ($x = 0$) et le système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 }.

En observant la figure 6.11 qui représente les courbes maîtresses $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ pour différentes concentrations ($x = 0, 5, 10, 15, 17.5$ et 20) de nanoparticules Al_2O_3 , nous constatons que l'importance du processus de relaxation α' diminue au fur et à mesure que la concentration en nanoparticules diminue. Les courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ qui ont été relevées à différentes températures en exploitant la fenêtre de travail du rhéomètre et qui sont à l'origine de ces courbes maîtresses sont présentées en Annexe 4.

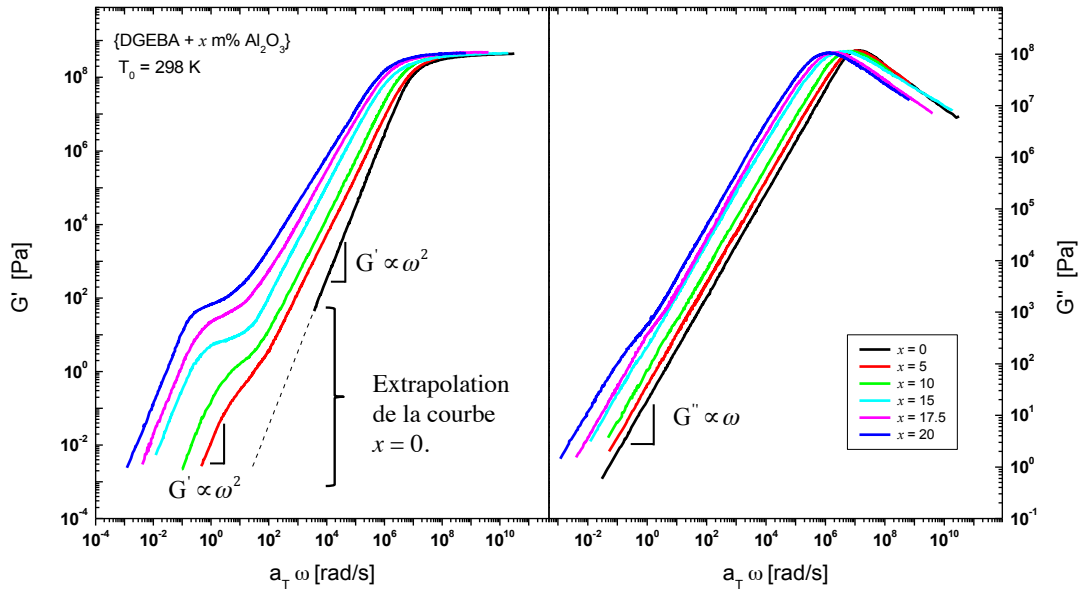


Figure 6.11 : $\{\text{DGEBA} + x \text{ m\% } \text{Al}_2\text{O}_3\}$: courbes maîtresses de $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ pour les modules de conservation et de perte obtenues pour différentes concentrations x en nanoparticules d'alumine à la température de référence $T_0 = 298 \text{ K}$.

La situation est illustrée schématiquement dans la figure 6.12 où les pentes des deux portions de courbe obliques séparées par le “plateau” correspondant au processus α' sont respectivement mesurées par les angles δ' (avant l'anomalie) et δ (après l'anomalie). Les résultats expérimentaux suggèrent que la différence $(\delta' - \delta)$ devient de plus en plus petite lorsque la concentration en nanoparticules d'alumine diminue (fig. 6.11). Dans le cas des courbes maîtresses $G''(a_T\omega)$, quelque soit la concentration en nanoparticules, il est difficile de déceler des différences de pente. L'existence du processus de relaxation supplémentaire résulte donc de la présence de nanoparticules dans la matrice DGEBA. Une hypothèse probable de son apparition est que, progressivement, au fur et à mesure que la fréquence augmente, les nanoparticules ne peuvent plus suivre le mouvement périodique de la matrice imposée par l'expérience dynamique. Les déphasages entre matrice et nanoparticules qui en découlent conduisent à des frictions entre les nanoparticules et les molécules de la matrice en leur voisinage

immédiat. Les pertes (création d'entropie) qui en résultent se manifestent par une anomalie dans le comportement des modules de perte $G''(a_T\omega)$ (fig. 6.11).

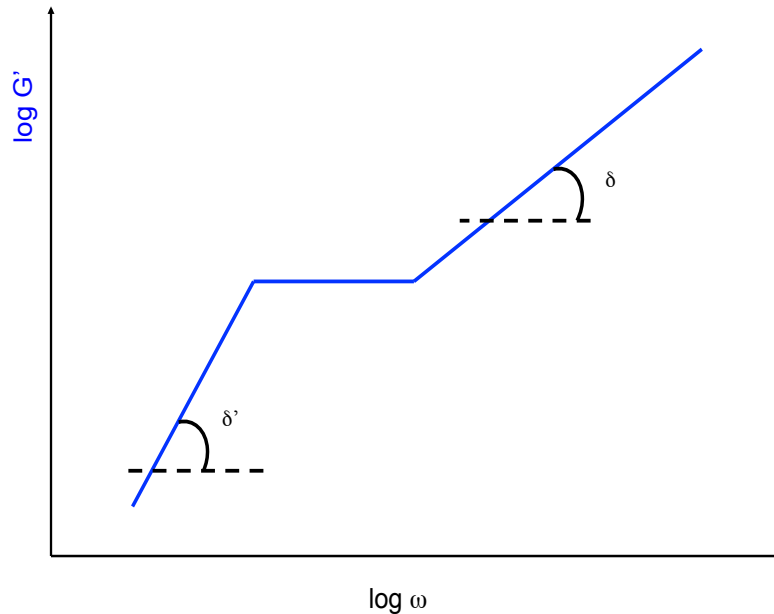


Figure 6.12 : Représentation schématique de la portion d'une courbe maîtresse $G'(a_T\omega)$ "contaminée" par le processus de relaxation de basses fréquences α' . L'angle δ' correspond à la pente de $G'(a_T\omega)$ avant l'anomalie et l'angle δ correspond à la pente de $G'(a_T\omega)$ après l'anomalie.

A très basses fréquences, les deux systèmes présentent le même comportement terminal ($G' \sim \omega^2$) et ne diffèrent seulement que par les grandeurs des modules de conservation et modules de perte respectifs. Nous comprenons facilement qu'à une fréquence $a_T\omega$ donnée, le module de conservation du nanocomposite doit être compris entre celui de la résine pure et celui du système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 }. Or, dans l'état liquide, la résine DGEBA est caractérisée par un module beaucoup plus petit que celui des systèmes remplis de nanoparticules d'alumine. Que les systèmes colloïdaux montrent un comportement terminal à très basses fréquences peut s'expliquer par le fait que, si les sollicitations dynamiques sont très lentes, les vitesses relatives entre les nanoparticules et leurs environnements immédiats sont plutôt négligeables. Les nanoparticules d'alumine et les molécules de DGEBA qui les entourent se déplacent de manière synchrone le long des lignes d'écoulement.

Pourquoi la différence $(\delta' - \delta)$ croît-elle lorsque la concentration en nanoparticules augmente ? Pour répondre à cette question, nous avons déterminé à l'aide du logiciel IRIS (§5.4 et [4, 5]) les spectres de relaxation correspondant aux courbes maîtresses $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ des systèmes {DGEBA + 5 m% Al_2O_3 } et {DGEBA + 20 m%

$\text{Al}_2\text{O}_3\}$ pour les comparer ensuite au spectre caractérisant le comportement viscoélastique de la DGEBA pure (tableau 5.1).

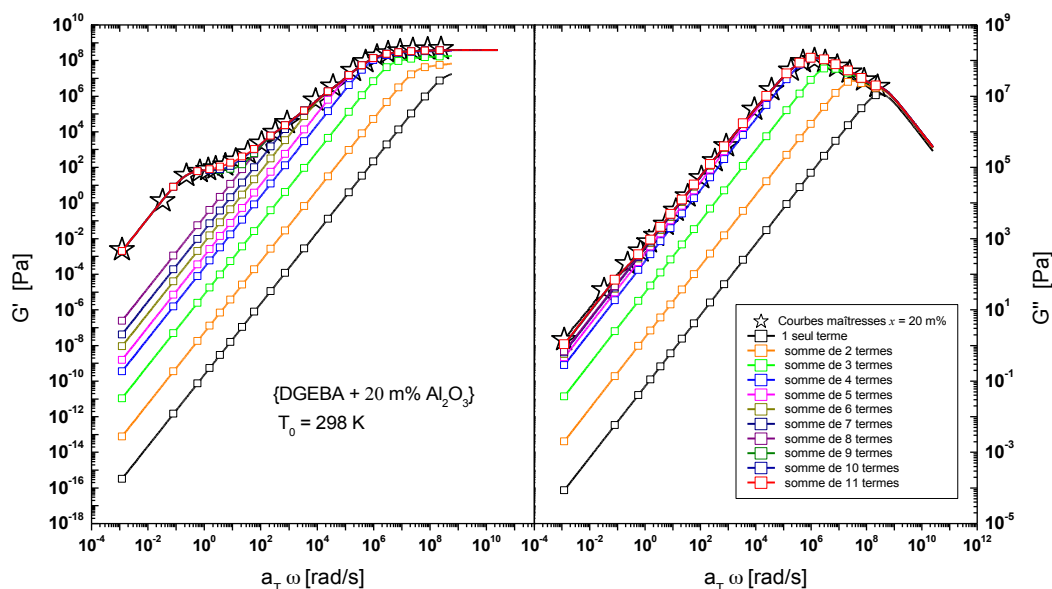


Figure 6.13 : $\{\text{DGEBA} + 20 \text{ m\% Al}_2\text{O}_3\}$: approximation des courbes maîtresses $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ (étoiles) par la superposition de plusieurs processus de relaxation de Debye (termes).

Comme illustré exemplairement dans la figure 6.13, il est possible d'approximer les courbes maîtresses $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ correspondant à l'échantillon $\{\text{DGEBA} + 20 \text{ m\% Al}_2\text{O}_3\}$ par une superposition de processus de relaxation du type Debye où chaque processus est caractérisé par un poids g_i et un temps de relaxation τ_i (éq. 2.37). La figure 6.14 représente les spectres de relaxation $g_i(\tau_i)$ pour les trois systèmes DGEBA pure, $\{\text{DGEBA} + 5 \text{ m\% Al}_2\text{O}_3\}$ et $\{\text{DGEBA} + 20 \text{ m\% Al}_2\text{O}_3\}$. Il apparaît clairement que pour approximer les courbes maîtresses des nanocomposites, nous avons eu besoin d'un plus grand nombre de termes que dans le cas de la résine pure. Dans la figure 6.14, nous avons démarqué les termes correspondant au processus α de ceux associés au processus α' par une zone hachurée indiquant la transition du processus α vers le processus α' . Nous pouvons observer que, dans le cas des systèmes remplis, les termes du processus de relaxation α , c'est-à-dire les termes avec les plus grands poids, correspondent en bonne approximation à ceux trouvés pour le spectre de relaxation de la DGEBA pure. Si leurs poids g_i respectifs sont légèrement plus petits que ceux obtenus pour la matrice, leurs temps de relaxation sont plus élevés : les nanoparticules d'alumine ralentissent donc le processus de relaxation α .

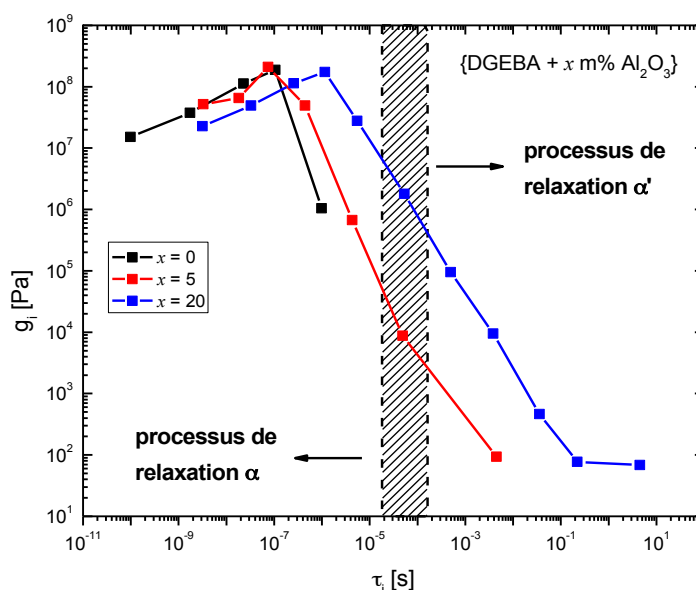


Figure 6.14 : Spectres de relaxation discrets $g_i(\tau_i)$ de la DGEBA (carrés noirs), et des systèmes $\{\text{DGEBA} + 5 \text{ m\% Al}_2\text{O}_3\}$ (carrés rouges) et $\{\text{DGEBA} + 20 \text{ m\% Al}_2\text{O}_3\}$ (carrés bleus) obtenus à l'aide du logiciel IRIS. La partie hachurée correspond à la zone de démarcation entre les termes (g_i, τ_i) pouvant être associés au processus de relaxation α et ceux correspondant au processus de relaxation α' . Les lignes reliant les points font fonction de repère visuel.

Il apparaît aussi que la différence $\delta' - \delta$ (fig. 6.12) résulte essentiellement de la contribution de termes supplémentaires (g_i, τ_i) au groupe correspondant au processus de relaxation α (termes absents dans la matrice pure) et des termes associés au processus de relaxation α' . Nous constatons que, si la concentration des nanoparticules Al_2O_3 diminue, la différence $\delta' - \delta \rightarrow 0$ parce qu'il y a une diminution du nombre de termes contribuant aux deux processus ainsi que de leurs amplitudes. Une analyse plus quantitative de la variation de la différence $\delta' - \delta$ en fonction de la concentration des nanoparticules sera présentée au chapitre suivant. Il faut toutefois souligner que le caractère discret des spectres de relaxation obtenus résulte de l'analyse itérative réalisée par le logiciel IRIS [5]. Nous n'excluons pas que le comportement observé résulte d'une distribution de processus de relaxation avec des spectres continus.

En observant la figure 6.11, il apparaît aussi qu'au fur et à mesure que les différents systèmes remplis évoluent vers la transition vitreuse dynamique, leurs comportements viscoélastiques se rapprochent de plus en plus de celui de la matrice pure. Dans l'état vitreux, les modules de conservation G' des nanocomposites sont pratiquement égaux à celui de la matrice. Les systèmes sont soumis à un régime dans lequel les mouvements configurationnels des molécules de la matrice sont dynamiquement figés (régime slow

motion, $\omega\tau_\alpha \gg 1$). Bien évidemment, si la matrice est dynamiquement rigide, les mouvements des nanoparticules sont gelés aussi.

L'analyse des mesures dynamiques isothermes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ sur le système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } permet d'obtenir les temps de relaxation associés aux processus α et α' à différentes températures et de construire finalement le diagramme d'activation $\ln \omega_{\text{relax}}(1000/T)$ montré à la figure 6.15.

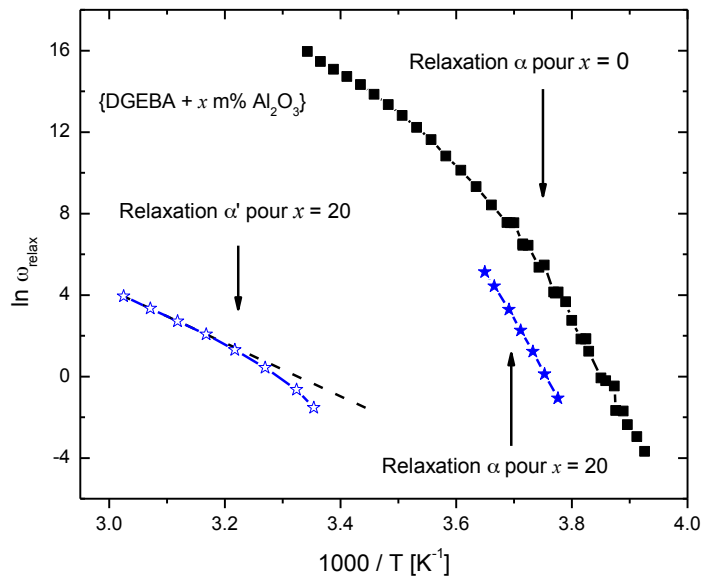


Figure 6.15 : Diagrammes d'activation $\ln \omega_{\text{relax}}(1000/T)$ associés au processus α de la DGEBA (carrés noirs), et au processus α (étoiles remplies) et au processus α' (étoiles vides) du système rempli {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } (bleu). Les lignes reliant les points de mesure font fonction de repère visuel.

Nous observons dans ce graphique aux plus basses températures (sur la droite du graphique) l'évolution des fréquences de relaxation ω_α obtenues pour la matrice DER331 (voir aussi fig. 5.8), ensuite l'évolution des fréquences de relaxation ω_α correspondant au processus de relaxation α du nanocomposite {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } et finalement, à plus hautes températures, les fréquences de relaxation $\omega_{\alpha'}$ du processus de relaxation lent apparaissant dans le système rempli. Nous observons que, pour la gamme de fréquences mise à disposition par le rhéomètre, les processus α respectifs montrent un comportement similaire. Toutefois, une différence évidente entre les deux systèmes est que les fréquences de relaxation du processus α dans le nanocomposite sont décalées vers de plus hautes températures que les fréquences de relaxation du processus α dans le DER 331. Le processus de relaxation α dans le système rempli est donc ralenti par rapport au processus α dans la DGEBA pure

($\Delta T \sim 7\text{ K}$). Ce résultat est donc en concordance avec les résultats des mesures calorimétriques discutées dans l'introduction du présent chapitre (fig. 6.1 et 6.2).

Il est intéressant de noter que le processus de relaxation α' n'est pas du type Arrhenius, mais suggère plutôt un comportement VFT (courbure des points mesurés). Les données expérimentales disponibles ne suffisent pas pour prédire sans ambiguïté à quelle température le temps de relaxation $\tau_{\alpha'}$ va diverger. Il existe trois cas de figure à considérer: (i) $T_{g_{\alpha'} \text{ stat}} < T_{g_{\alpha} \text{ stat}}$, (ii) $T_{g_{\alpha'} \text{ stat}} > T_{g_{\alpha} \text{ stat}}$ et (iii) $T_{g_{\alpha'} \text{ stat}} = T_{g_{\alpha} \text{ stat}}$ où $T_{g_{\alpha} \text{ stat}}$ représente la température de transition vitreuse statique associée au processus de relaxation α et $T_{g_{\alpha'} \text{ stat}}$ représente la température de transition vitreuse statique associée au processus de relaxation α' .

Etant donné que le processus de relaxation lent semble être de nature coopérative, les cas (i) et (iii) impliqueraient qu'à côté du processus α , il existe un autre processus coopératif indépendant du processus α . Dans le cas (i) $T_{g_{\alpha'} \text{ stat}} < T_{g_{\alpha} \text{ stat}}$, ce processus lent, de nature inconnue, survivrait au processus de relaxation α , ce qui est peu probable. Dans le cas (ii) $T_{g_{\alpha'} \text{ stat}} > T_{g_{\alpha} \text{ stat}}$, le temps de relaxation associé au processus en question divergerait à une température supérieure à $T_{g_{\alpha} \text{ stat}}$. Nous ne voulons pas exclure catégoriquement l'existence d'un tel processus coopératif indépendant supplémentaire. L'étendue des données expérimentales dont nous disposons est en effet trop restreinte pour engager une conclusion définitive. Toutefois, selon nos connaissances actuelles, les expériences dynamiques de cisaillement sont les seules à mettre en évidence l'existence du processus de relaxation supplémentaire. Ni la calorimétrie (fig. 6.1), ni la réfractométrie (sensible aux variations de masse volumique, c'est-à-dire sensible aux variations de volume [6]) ont fourni une indication quant à l'existence de ce processus α' . Dans le modèle que nous avons proposé pour expliquer qualitativement le processus α' , nous avons admis que le processus de relaxation lent est étroitement lié au déphasage des mouvements effectués par les nanoparticules et la matrice induit par des sollicitations dynamiques appropriées du système global. La matrice DGEBA est donc directement impliquée dans le processus α' . Voilà pourquoi nous suggérons que la coopérativité manifestée par le processus de relaxation lent lui est octroyée par le processus α . Cela explique notre tendance à affirmer que $T_{g_{\alpha'} \text{ stat}} = T_{g_{\alpha} \text{ stat}}$. Nous reviendrons un peu plus tard sur cet argument au moment où nous discuterons les comportements de relaxation dans les systèmes DGEBA/SiO₂.

Dans la figure 6.16, nous avons représenté les diagrammes d'activation correspondant aux processus de relaxation α et α' pour différentes concentrations de nanoparticules d'alumine. Nous pouvons clairement observer que les dynamiques correspondant aux

deux processus α et α' sont d'autant plus ralenties que la concentration en nanoparticules d'alumine est élevée. Ce fait expérimental reflète la discussion telle que nous l'avons menée jusqu'ici.

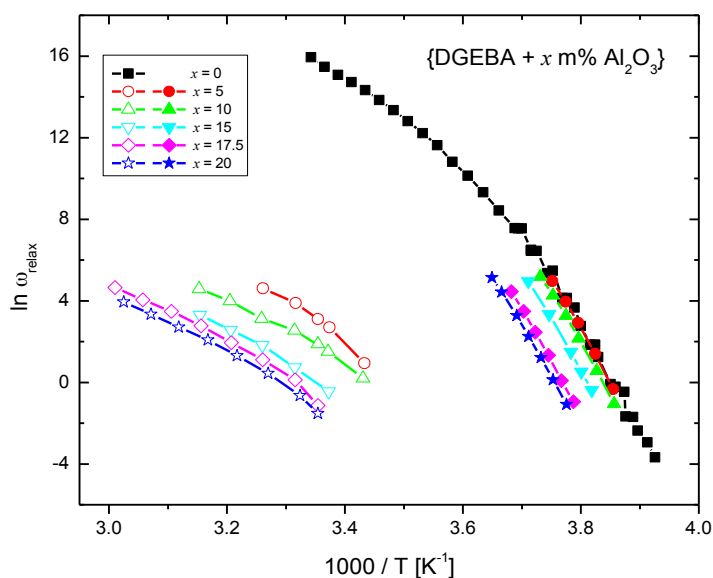


Figure 6.16 : Diagrammes d'activation $\ln \omega_{\text{relax}}$ ($1000/T$) associés au processus α de la DGEBA (carrés noirs), et au processus α (symboles remplis) et au processus α' (symboles vides) des systèmes remplis {DGEBA + x m% Al₂O₃}. Les lignes reliant les points de mesure font fonction de repère visuel.

6.4 Comportement viscoélastique linéaire des systèmes nanocomposites DGEBA/SiO₂

Dans l'introduction de ce chapitre, nous avons discuté que les deux systèmes, DGEBA/Al₂O₃ et DGEBA/SiO₂, manifestent des comportements de transition vitreuse thermique différents. Dans le cas des systèmes remplis avec des nanoparticules d'alumine, la température de transition vitreuse thermique augmente si la concentration en nanoparticules augmente tandis que dans les systèmes avec des nanoparticules de silice, la température de transition vitreuse thermique est pratiquement indépendante du contenu en nanoparticules. A ce moment, nous avons souligné que la différence entre les comportements de transition vitreuse résulte principalement du traitement de surface des nanoparticules : alors que les nanoparticules d'alumine sont hydrophiles (présence

de groupements $-OH$ à la surface), les nanoparticules de silice, silanisées en surface, sont plutôt hydrophobes. Dans cette partie, nous allons essayer de répondre à la question suivante : le caractère hydrophobe des silices se manifeste-t-il également dans le comportement viscoélastique des nanocomposites ?

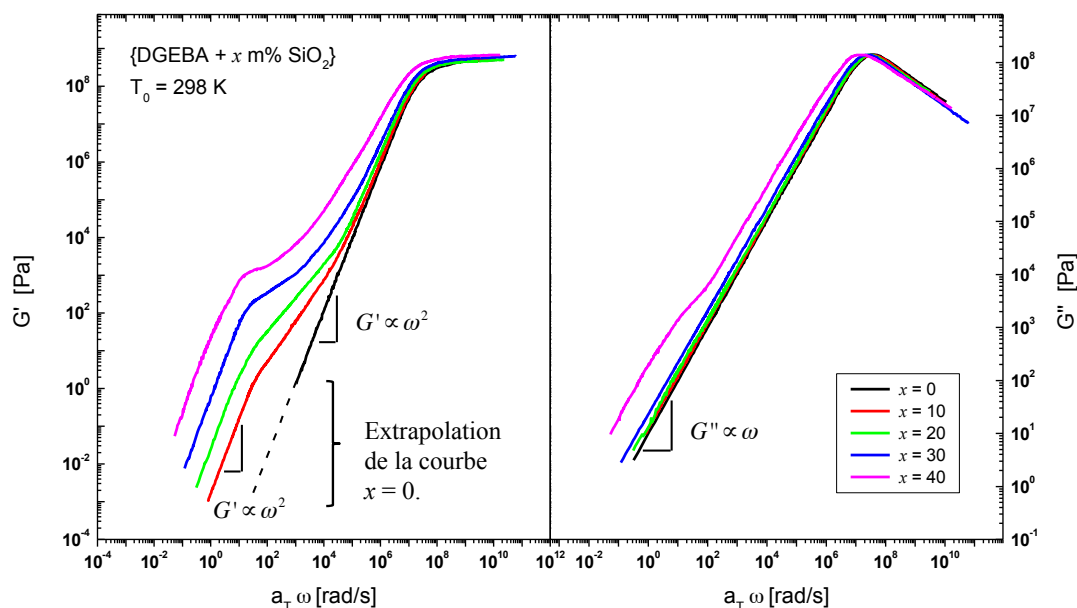


Figure 6.17 : $\{DGEBA + x \text{ m\% SiO}_2\}$: courbes maîtresses de $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ pour les modules de conservation et de perte obtenues pour différentes concentrations x en nanoparticules de silice à la température de référence $T_0 = 298K$.

La figure 6.17 montre le comportement dynamique des modules de conservation G' et de perte G'' à la température de référence $T_0 = 298K$ pour différents systèmes $\{DGEBA + x \text{ m\% SiO}_2\}$ avec $x = 0, 10, 20, 30, 40$. Les courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ qui ont été relevées à différentes températures en exploitant la fenêtre de travail du rhéomètre et qui sont à l'origine des courbes maîtresses sont présentées en Annexe 5. À l'image des résultats trouvés pour les systèmes DGEBA/ Al_2O_3 , nous observons les deux processus de relaxation α et α' . Le comportement viscoélastique des systèmes DGEBA/ SiO_2 n'est donc pas simple du point de vue thermo-rhéologique et nous sommes obligés de nous intéresser à l'évolution en fonction de la température des coefficients de translation horizontale a_T et verticale b_T . Mentionnons tout d'abord que toutes les courbes maîtresses présentées dans la fig. 6.17 ont pu être construites sans recourir à des coefficients de translation verticale, $b_T = 1$, et cela quelque soit la concentration x en nanoparticules. Ce résultat correspond à celui trouvé pour les nanocomposites remplis de nanoparticules d'alumine. L'interprétation physique reste également la même, à savoir que $\Delta\rho \sim T^{-1}$ où T représentent la température et $\Delta\rho$ la variation en densité.

Dans la figure 6.18, nous avons représenté les logarithmes des coefficients de translation horizontale a_T en fonction de la température. Nous pouvons clairement observer que, dans la représentation choisie, les $\log a_T$ correspondant aux températures élevées, c'est-à-dire utilisés pour "synthétiser" le comportement du processus de relaxation α' évoluent de manière monotone et continue par rapport aux coefficients exploités à des températures plus basses. Comme dans le cas du système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 }, la construction de courbes maîtresses $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ est donc possible car l'apparition du processus de relaxation α' induite par les nanoparticules de SiO_2 ne provoque aucune discontinuité dans l'évolution des coefficients de translation horizontale.

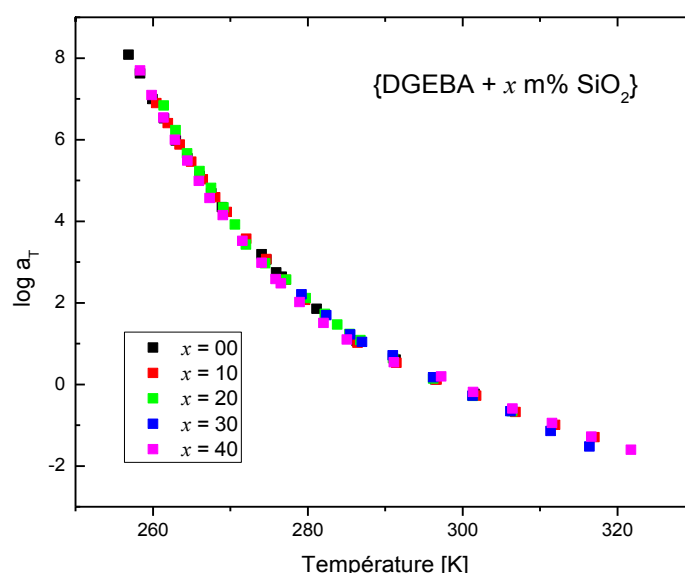


Figure 6.18 : {DGEBA + x m% SiO_2 } : évolution en fonction de la température des logarithmes des coefficients a_T utilisés pour la construction des courbes maîtresses de la figure 6.17.

Nous savons déjà que la température de transition vitreuse thermique mesurée par calorimétrie sur les systèmes DGEBA/ SiO_2 est pratiquement indépendante de la concentration en nanoparticules. En observant la figure 6.17, nous remarquons que, dans les systèmes remplis de nanoparticules SiO_2 , les transitions vitreuses dynamiques se manifestent elles-aussi dans le comportement viscoélastique des systèmes DGEBA/ SiO_2 de façon indépendante par rapport à la concentration en nanoparticules dans les limites des incertitudes expérimentales. Les maximums de perte correspondant aux différents systèmes sont tous confondus.

En analogie avec les systèmes DGEBA/ Al_2O_3 , les nanocomposites DGEBA/ SiO_2 manifestent un comportement de “régime terminal” à fréquences très basses et sont soumis au processus de relaxation α' . Il devient aussi très clair que les mécanismes à l'origine des deux processus α et α' sont fondamentalement différents. En effet, comme nous l'avons souligné ci-dessus, la concentration en nanoparticules de silice n'a aucune influence sur la transition vitreuse dynamique. Par contre, le processus de relaxation lent est sensiblement décalé vers des fréquences plus basses lorsque la concentration en nanoparticules SiO_2 augmente. Comme les processus de relaxation lents se comportent de manière similaires dans les deux systèmes DGEBA/ Al_2O_3 et DGEBA/ SiO_2 , il semble évident d'admettre que, dans les deux cas, le mécanisme à leur origine est le même. Selon notre modèle, il s'agit du déphasage entre les mouvements des nanoparticules et ceux des molécules de DGEBA formant la matrice lorsque les échantillons sont soumis à des déformations périodiques.

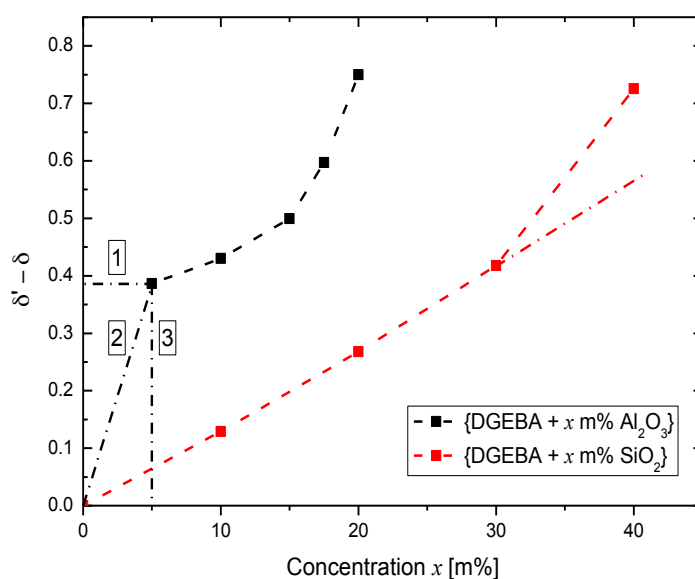


Figure 6.19 : Evolution de la différence $\delta' - \delta$ en fonction de la concentration x en nanoparticules Al_2O_3 et SiO_2 remplissant les systèmes $\{\text{DGEBA} + x \text{ m\% } \text{Al}_2\text{O}_3\}$ et $\{\text{DGEBA} + x \text{ m\% } \text{SiO}_2\}$ respectivement. La signification des chemins 1, 2 et 3 est expliquée dans le texte. Les tirets reliant les points font fonction de repère visuel.

En discutant les systèmes DGEBA/ Al_2O_3 , nous avons souligné que le processus de relaxation lent disparaît si la concentration en nanoparticules tend vers zéro. Nous avons annoncé en même temps qu'une analyse plus quantitative de ce comportement suivrait avec l'étude des systèmes à base de nanoparticules de silice.

Dans la figure 6.19, la différence $\delta' - \delta$ est représentée en fonction de la concentration x pour les deux types de nanocomposites. Nous observons que, dans le cas des systèmes remplis de SiO_2 , le comportement mentionné est parfaitement vérifié. En effet, $\delta' - \delta \rightarrow 0$ si x tend vers 0. De plus, nous pouvons constater que $\delta' - \delta$ ne dépend pas linéairement de la concentration x . À des concentrations plus élevées, la différence $(\delta' - \delta)(x)$ prend une pente plus raide que celle des concentrations plus faibles. La figure 6.19 révèle que, dans le cas des systèmes $\{\text{DGEBA} + x \text{ m\% Al}_2\text{O}_3\}$, notre hypothèse $\delta' - \delta \rightarrow 0$ si x se rapproche de 0 était trop optimiste. L'extrapolation de la courbe $(\delta' - \delta)(x)$ vers $x = 0$ donne une valeur non nulle (chemin 1 dans la figure 6.19). Du point de vue physique, ce résultat ne fait pas de sens. La condition $\delta' - \delta = 0$ implique que si x augmente de 0 à 5 m%, la différence entre les pentes varie de manière continue (chemin 2) ou bien, manifeste une discontinuité (chemin 3). Des mesures supplémentaires sont nécessaires pour élucider ce point.

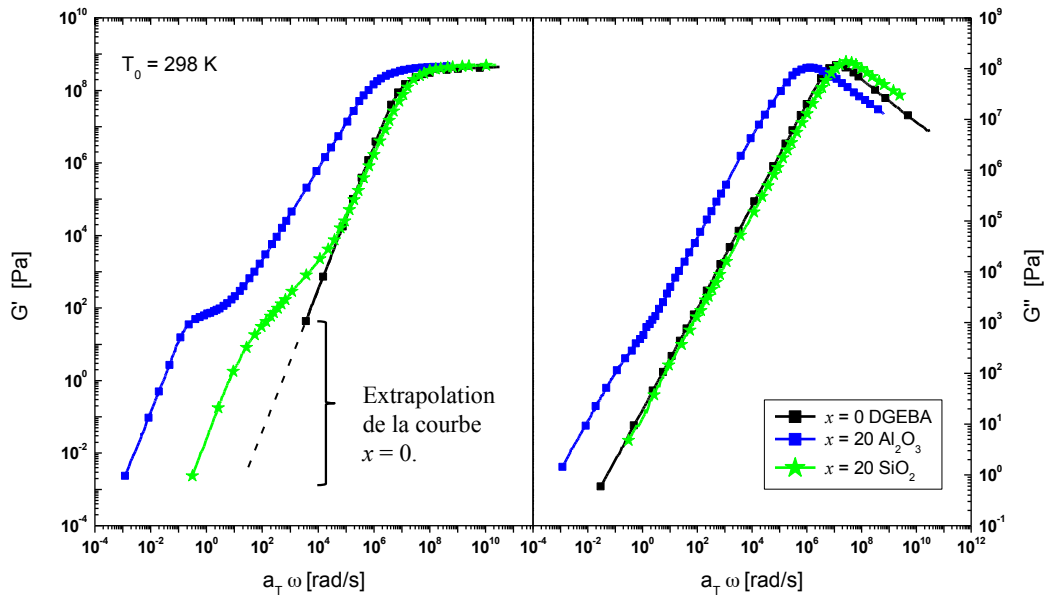


Figure 6.20 : Comparaison des courbes maîtresses $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ pour les systèmes DGEBA, $\{\text{DGEBA} + 20 \text{ m\% Al}_2\text{O}_3\}$ et $\{\text{DGEBA} + 20 \text{ m\% SiO}_2\}$ à la température de référence $T_0 = 298 \text{ K}$. Les lignes reliant les points de mesure font fonction de repère visuel.

La figure 6.20 montre respectivement les courbes maîtresses $G'(a_T\omega)$ et $G''(a_T\omega)$ des systèmes DGEBA, $\{\text{DGEBA} + 20 \text{ m\% Al}_2\text{O}_3\}$ et $\{\text{DGEBA} + 20 \text{ m\% SiO}_2\}$ à la température de référence $T_0 = 298 \text{ K}$. Comme les réponses viscoélastiques du DER 331 et du DER distillé sont pratiquement identiques (chapitre 5), nous n'avons représenté que les courbes maîtresses correspondant au DER 331 dans la figure 6.20. En observant surtout les courbes $G'(a_T\omega)$, il est intéressant de retenir que le passage du comportement dicté par le processus de relaxation lent vers le comportement dicté par le

relaxateur α est plus “lisse” dans le cas du système rempli de nanoparticules SiO_2 . Pour comprendre cette différence, nous nous sommes intéressés aux spectres de relaxation correspondant aux différents systèmes obtenus à l’aide du logiciel IRIS.

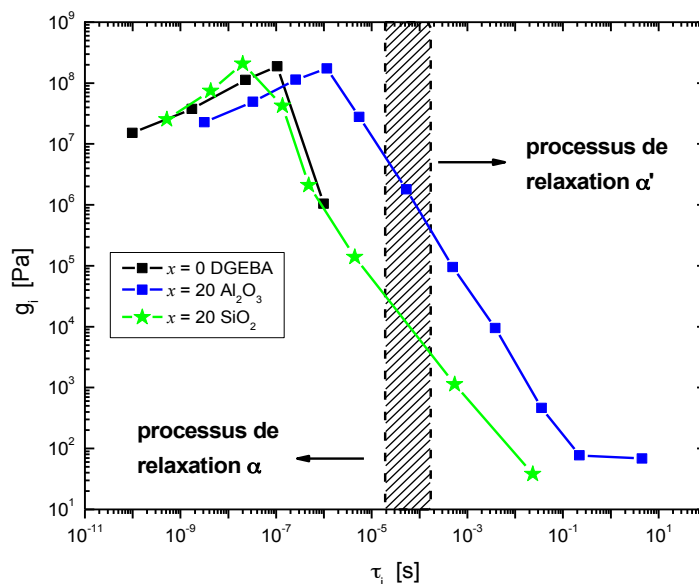


Figure 6.21 : Spectres de relaxation discrets $g_i(\tau_i)$ de la DGEBA (carrés noirs), et des systèmes {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } (carrés bleus) et {DGEBA + 20 m% SiO_2 } (étoiles vertes) obtenus à l’aide du logiciel IRIS. La partie hachurée correspond à la zone de démarcation entre les termes (g_i, τ_i) pouvant être associés au processus de relaxation α et ceux correspondant au processus de relaxation α' . Les lignes reliant les points font fonction de repère visuel.

Dans la figure 6.21, nous observons que les termes qui sont essentiellement responsables de la transition vitreuse dynamique (termes du processus α correspondant aux temps de relaxation les plus petits) sont pratiquement identiques dans le cas de la matrice pure et du système {DGEBA + 20 m% SiO_2 }. Nous nous rendons compte aussi que le nombre de termes (g_i, τ_i) supplémentaires, nécessaires pour “synthétiser” les processus de relaxation α et α' est plus petit dans le cas du système {DGEBA + 20 m% SiO_2 } (8 termes) que dans celui du nanocomposite {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } (11 termes).

De plus, les poids des termes supplémentaires (termes qui se correspondent dans les deux systèmes) sont plus petits dans le cas du système rempli de nanoparticules de silice. Cela suggère que, dans le cas du système {DGEBA + 20 m% SiO_2 }, le processus de relaxation est plus proche du comportement de Debye que dans le cas du système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 }. Les comportements distincts entre les systèmes nanocomposites peuvent résulter soit de la différence entre les géométries des

nanoparticules, soit de la différence entre leurs propriétés de surface ou plus probablement d'une combinaison de ces deux paramètres.

Dans la figure 6.22, nous avons représenté les diagrammes d'activation obtenus pour les deux processus de relaxation α et α' dans le cas de la DGEBA (ici, le DER 331) et des nanocomposites {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } et {DGEBA + 40 m% SiO_2 }. Dans le cas des nanocomposites, nous avons choisi les deux systèmes avec la plus haute concentration que nous avons été capable d'étudier par rhéologie.

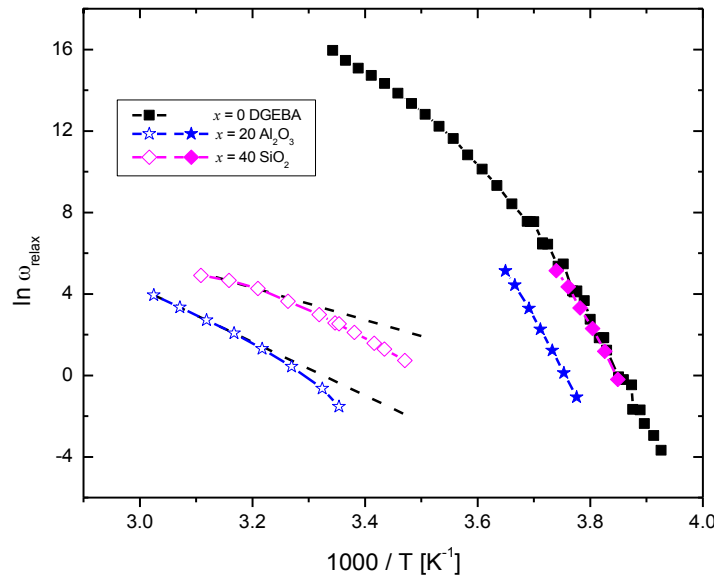


Figure 6.22 : Diagrammes d'activation $\ln \omega_{\text{relax}} (1000/T)$ associés au processus α de la DGEBA (carrés noirs), et au processus α (symboles remplis) et au processus α' (symboles vides) des systèmes {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } (bleu) et {DGEBA + 40 m% SiO_2 } (magenta). Les lignes reliant les points de mesure font fonction de repère visuel.

Les comportements de transition vitreuse dynamique correspondant aux processus α ont déjà été discutés pour les trois systèmes. Pour le processus de relaxation α' observé sur le système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 }, nous avons émis l'hypothèse qu'il converge vers la température de transition vitreuse statique $T_{g\alpha \text{ stat}}$ du système global. L'étude du processus α' de nature coopérative également (courbure des points) dans le système rempli de nanoparticules de silice va nous permettre de confirmer cette hypothèse. En effet, dans le cas du système {DGEBA + 40 m% SiO_2 }, la température de transition vitreuse statique $T_{g\alpha \text{ stat}} = 243\text{K}$ [7, 8] ainsi que la température de Vogel-Fulcher-Tammann, $T_V = 221\text{K}$ [8] sont connues étant donné que les processus α de la DGEBA et du nanocomposite en question correspondent. Nous pouvons alors nous demander si les deux processus de relaxation α et α' convergent à la température T_V comme prévu

par la loi empirique VFT pour le processus α ou bien si les fréquences de relaxation $\omega_{\alpha'}$ disparaissent plutôt à la température de transition vitreuse statique $T_{g\alpha \text{ stat}}$.

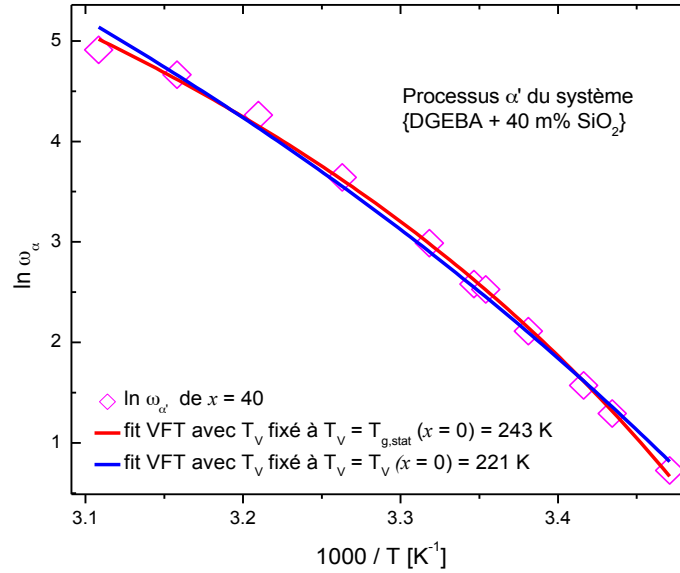


Figure 6.23 : Diagramme d'activation associé au processus α' du système {DGEBA + 40 m% SiO₂}. La courbe continue bleue correspond à une approximation des données expérimentales par une loi du type VFT (éq. 2.15) dans le cas où $T_v = T_v (x = 0) = 221 \text{ K}$ [8]. La courbe continue rouge correspond à une approximation des données expérimentales par une loi du type VFT (éq. 2.15) dans le cas où $T_v = T_{g,stat} (x = 0) = 243 \text{ K}$. Les lignes reliant les points de mesure font fonction de repère visuel.

La figure 6.23 montre les deux approximations correspondantes pour le processus de relaxation α' du système {DGEBA + 40 m% SiO₂}. Dans le premier fit (courbe bleue), nous avons fixé la température T_v dans la loi VFT (éq. 2.15). Dans le second (courbe rouge), nous avons substitué $T_{g\alpha \text{ stat}}$ à la température de Vogel-Fulcher-Tammann du système. Il apparaît que la “qualité” de la régression est meilleure dans le deuxième cas.

7 Comportements rhéologiques non-linéaires des systèmes nanocomposites DGEBA/ Al_2O_3 et DGEBA/ SiO_2

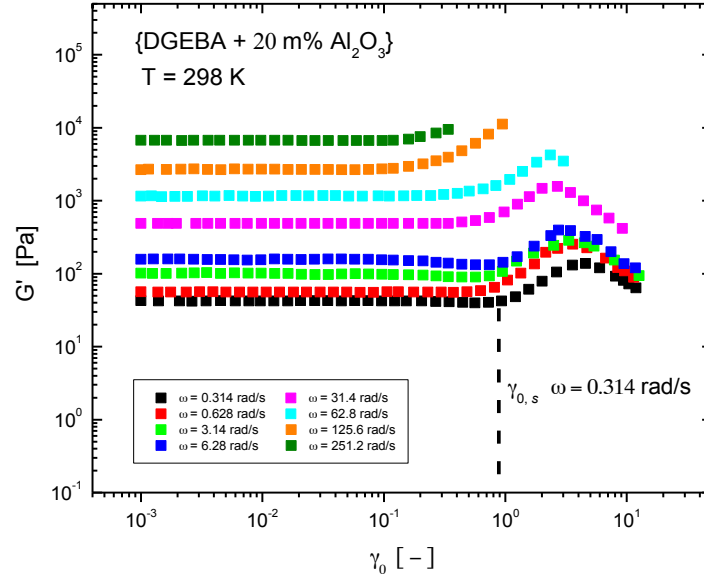
Dans les chapitres précédents, nous avons essayé de respecter rigoureusement le régime viscoélastique linéaire. En effet, dans les mesures dynamiques oscillatoires, nous avons veillé à choisir les amplitudes de cisaillement γ_0 de telle manière que la proportionnalité entre la contrainte de cisaillement σ et la déformation γ soit toujours garantie. Dans ce chapitre, nous allons décrire les phénomènes qui apparaissent lorsque nous réalisons des expériences hors du régime viscoélastique linéaire. De plus, nous allons essayer de fournir des explications sur les mécanismes à l'origine de ces phénomènes. L'un des principaux buts consiste à essayer de séparer des effets associés à des comportements non-harmoniques des effets dus à des changements de structure (chapitre 2). Pour atteindre cet objectif, nous comparerons les résultats fournis par des mesures dynamiques (oscillatoires) à ceux obtenus lors de mesures d'écoulement.

7.1 Comportements non-linéaires observés sur les systèmes DGEBA/ Al_2O_3

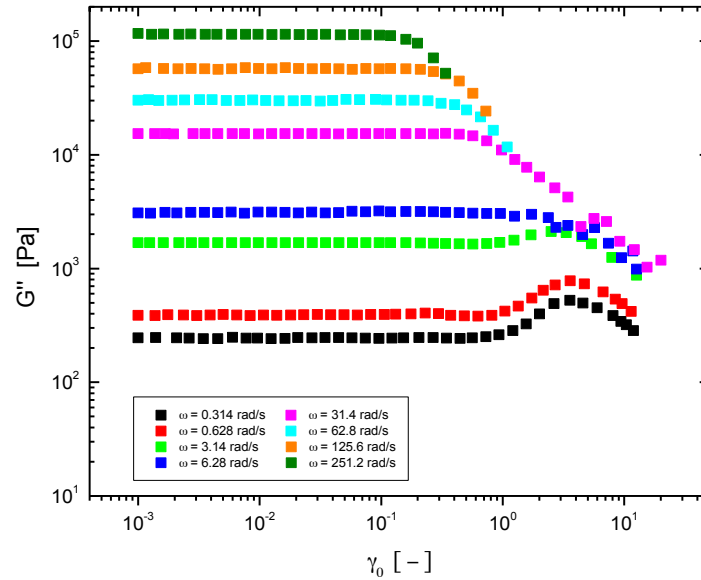
La figure 7.1 représente l'évolution des modules de conservation G' (fig. 7.1 a) et de perte G'' (fig. 7.1 b) en fonction de l'amplitude γ_0 de la déformation à différentes fréquences ω pour une température $T = 298\text{K}$.

Nous constatons qu'indépendamment de la fréquence ω choisie, les modules G' et G'' restent constants dans un certain intervalle d'amplitude $\Delta\gamma = [0, \gamma_{0,s}]$ où $\gamma_{0,s}$ correspond à une amplitude-seuil caractérisant le passage du comportement linéaire vers le comportement non-linéaire. Nous pouvons observer que plus la fréquence ω augmente, plus l'amplitude-seuil $\gamma_{0,s}$ diminue. Lorsque l'amplitude de cisaillement γ_0 devient supérieure à l'amplitude-seuil $\gamma_{0,s}$, le module de conservation G' commence à augmenter. Nous observons le phénomène dit de strain-hardening (chapitre 2). L'accroissement de G' peut aussi bien trouver son origine dans des contributions non-harmoniques que dans des changements de structure à l'intérieur du matériau ([1] et

chapitre 2). A des fréquences d'oscillation inférieures à $\omega = 6.28 \text{ rad/s}$ (soit $f = 10 \text{ Hz}$), le processus de strain-hardening est dominé par un troisième processus qui conduit quant à lui à une diminution de G' . La nature de ce processus sera expliquée plus tard.



(a)



(b)

Figure 7.1 : {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } : évolution des modules de conservation G' (a) et de perte G'' (b) en fonction de l'amplitude γ_0 de la déformation à différentes fréquences ω . Les mesures ont été réalisées à une température de $T = 298 \text{ K}$.

Pour des raisons expérimentales, le maximum du strain-hardening n'a pas pu être détecté à des fréquences plus élevées que $\omega = 62.8 \text{ rad/s}$ (soit $f = 10 \text{ Hz}$). À des fréquences comprises entre 0.314 rad/s et 6.28 rad/s , nous pouvons observer qu'un léger strain-softening précédant le strain-hardening se manifestant par une diminution de G' si l'amplitude γ_0 augmente. La nature du phénomène de strain-softening sera commentée plus en détails dans le contexte des systèmes $\{\text{DGEBA} + x \text{ m\% SiO}_2\}$ où son effet est bien plus prononcé.

Si nous voulons intégralement discuter le comportement dynamique résultant du cisaillement périodique, nous devons nous intéresser en plus du comportement du module de conservation $G'(\gamma, \omega)$ à celui du module de perte $G''(\gamma, \omega)$. En observant la figure 7.1 (b), il est intéressant de noter que le module G'' change qualitativement son comportement en fonction de la fréquence ω . À des fréquences basses ($\omega \leq 3.14 \text{ rad/s}$), nous constatons qu'à l'image du module G' , le module G'' passe lui aussi par un maximum si $\gamma > \gamma_{0,s}$. À des fréquences plus élevées que $\omega > 3.14 \text{ rad/s}$, le module de perte G'' décroît de manière continue lorsque $\gamma > \gamma_{0,s}$. Pour tenter une première explication de ce comportement étonnant observé aux basses fréquences, nous proposons l'hypothèse suivante : considérant l'existence des deux contributions possibles au strain-hardening, à savoir les contributions non-harmoniques et la formation de structure (chapitre 2), nous admettons qu'à des fréquences plus basses, les contributions non-harmoniques dominent la formation de structure par "hydroclustering". Il est bien connu en physique du solide que des contributions non-harmoniques peuvent conduire à des pertes, par exemple [2]. À des fréquences plus élevées, la contribution de la formation de structure par hydroclustering commence à dominer l'influence des effets non-harmoniques. L'accroissement du module de conservation G' trouve alors essentiellement sa source dans le processus d'hydroclustering. Le matériau se durcit par restructuration. Ce durcissement va de pair avec une réduction des pertes qui se manifeste par une diminution de G'' . D'une manière générale, nous observons que la diminution de G' au-delà du maximum du strain-hardening se manifeste également par une diminution de G'' . Ce comportement particulier sera lui aussi discuté plus tard encore.

Pour mieux comprendre l'effet de diminution de G' (effet de strain-softening) observé à des amplitudes de cisaillement γ_0 très grandes, nous avons étudié le comportement d'écoulement du système $\{\text{DGEBA} + 20 \text{ m\% Al}_2\text{O}_3\}$ à la température $T = 298 \text{ K}$.

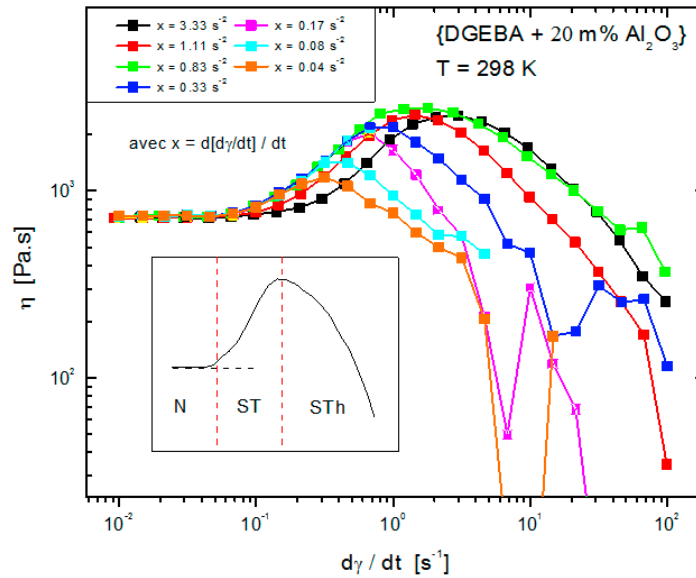


Figure 7.2 : {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } : Courbes d'écoulement obtenues pour le système à la température $T = 298 \text{ K}$ pour différentes valeurs de $d\dot{\gamma}/dt$. Dans la figure insérée, nous avons représenté les trois régimes N, ST et STh que nous observons dans l'expérience. N est le régime newtonien, ST est le régime du shear-thickening et STh est le régime du shear-thinning qui suit le régime ST.

Dans la figure 7.2, nous avons représenté le coefficient de viscosité η en fonction du taux de déformation $\dot{\gamma}$ qui, dans toutes les expériences discutées, varie linéairement en fonction du temps entre $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$. Les différentes expériences se distinguent par leurs durées respectives. A chaque courbe représentée dans la figure 7.2 correspond ainsi une valeur caractéristique de $d\dot{\gamma}/dt$.

Quelque soit $d\dot{\gamma}/dt$, le comportement d'écoulement à des faibles valeurs de $\dot{\gamma}$ est newtonien, c'est-à-dire que $\eta(\dot{\gamma}) = \text{constante}$. Si $\dot{\gamma}$ augmente, le coefficient de viscosité η finit par croître aussi jusqu'à une valeur maximale η_{max} dont la grandeur et le taux de déformation $\dot{\gamma}_{\text{max}}$ qui lui correspondent dépendent de $d\dot{\gamma}/dt$. À des taux de déformation qui sont plus grands que $\dot{\gamma}_{\text{max}}$, le coefficient de viscosité η diminue.

Ainsi, d'une manière générale, l'évolution du coefficient de viscosité η en fonction du taux de déformation $\dot{\gamma}$ manifeste trois régimes différents. Ces régimes sont présentés schématiquement dans le diagramme inséré dans la figure 7.2 : N est le régime newtonien, ST correspond au régime du shear-thickening et STh représente le régime du shear-thinning. Il ne faut pas confondre le régime STh avec le régime STh1 introduit au chapitre 2. Ce régime STh1 qui n'est pas visible dans la figure 7.2, correspond toujours au régime de shear-thinning qui précède le régime de shear-thickening. Nous

reviendrons sur ce régime en discutant les systèmes SiO_2 . En observant la figure 7.2, nous constatons que plus $d\dot{\gamma}/dt$ est petite, moins $\dot{\gamma}_{\max}$ est élevée. Apparemment, il existe deux échelles de temps qui sont en concurrence, l'une intrinsèque au shear-thickening (ST) et l'autre caractéristique au régime de shear-thinning STh. Pour mieux comprendre les résultats des mesures présentés dans la figure 7.2, il est important de comparer ces deux échelles de temps.

Dans la figure 7.3, nous avons représenté $\dot{\gamma}_{\max}$ en fonction du temps t_{\max} nécessaire pour atteindre le maximum η_{\max} du coefficient de viscosité. Nous observons que $\dot{\gamma}_{\max}$ peut prendre des valeurs grandes si les durées t_{\max} sont petites, c'est-à-dire à des $d\dot{\gamma}/dt$ élevées. Plus $\dot{\gamma}_{\max}$ est faible et plus le temps nécessaire pour l'atteindre est grand. Cela signifie qu'à des valeurs petites de $d\dot{\gamma}/dt$, le mécanisme responsable du régime STh trouve suffisamment de temps pour se développer et contrecarrer les effets du shear-thickening (ST). À des valeurs plus élevées de $d\dot{\gamma}/dt$, le mécanisme en question est trop lent pour s'opposer au shear-thickening (ST) : $\dot{\gamma}_{\max}$ et η_{\max} prennent des valeurs plus grandes. Retenons donc que les échelles de temps associées aux régimes ST et STh respectivement sont différentes : l'expérience suggère que le processus responsable du shear-thickening est plus rapide que le mécanisme conduisant au régime shear-thinning.

Comme nous l'avons expliqué au chapitre 2, le shear-thickening dans une suspension colloïdale résulte de la formation d'agglomérats de nanoparticules lorsque les forces hydrodynamiques deviennent suffisamment grandes pour rapprocher les nanoparticules (formation d'hydroclusters) [1, 3, 4]. Pour expliquer l'accroissement de G' (strain-hardening) dans les expériences décrites dans la figure 7.1 (a), nous proposons l'hypothèse que les agglomérats de nanoparticules interagissent entre eux pour former un réseau temporaire. Étant donné qu'il nous était impossible de fournir une explication convaincante et intuitive pour l'apparition du régime STh, nous avons pris une suite de photos de la surface libre (surface en contact avec l'air) de l'échantillon {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } lors d'une expérience d'écoulement avec $d\dot{\gamma}/dt = 0.33 \text{ s}^{-2}$. Les figures 7.4 (a-f) correspondent à des photos prises à $\dot{\gamma} = 0, 0.12, 0.40, 1.33, 28.9$ et 100 s^{-1} respectivement. Pour $\dot{\gamma} = 0, 0.12 \text{ s}^{-1}$, nous sommes en régime newtonien (régime N), pour $\dot{\gamma} = 0.40, 1.33 \text{ s}^{-1}$ en régime de shear-thickening (ST) et finalement pour $\dot{\gamma} = 28.9, 100 \text{ s}^{-1}$ en régime de shear-thinning (STh).

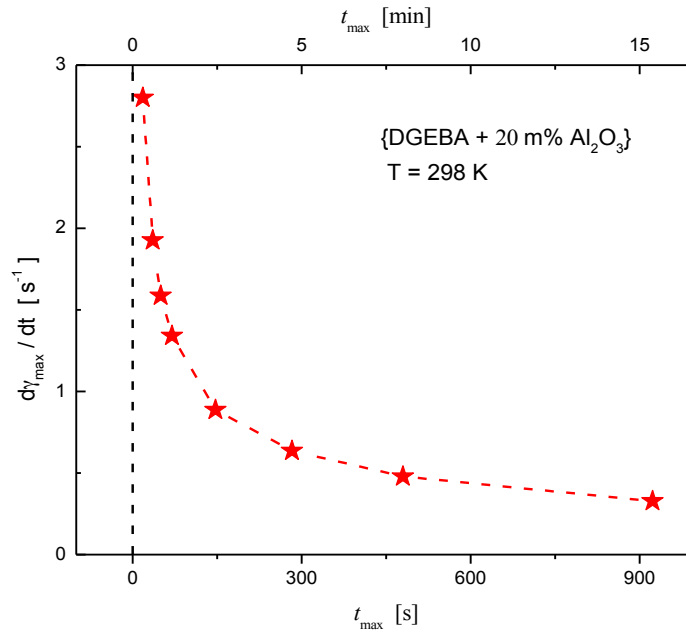


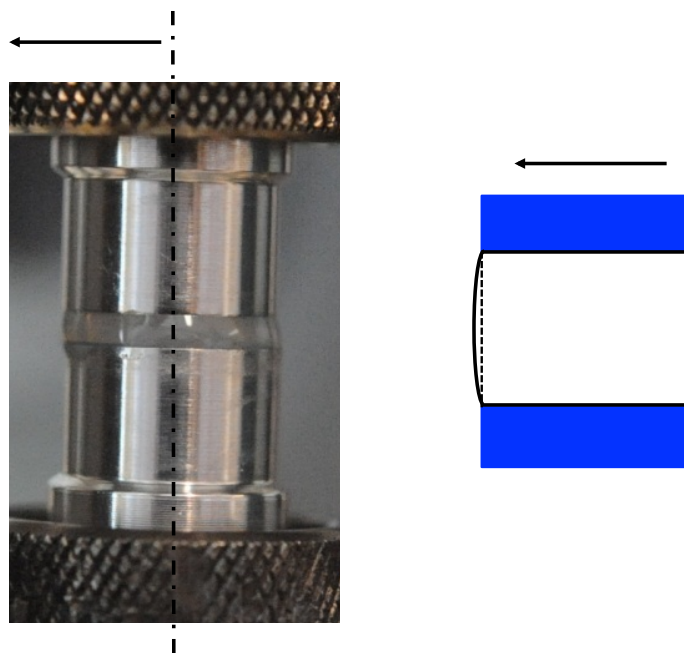
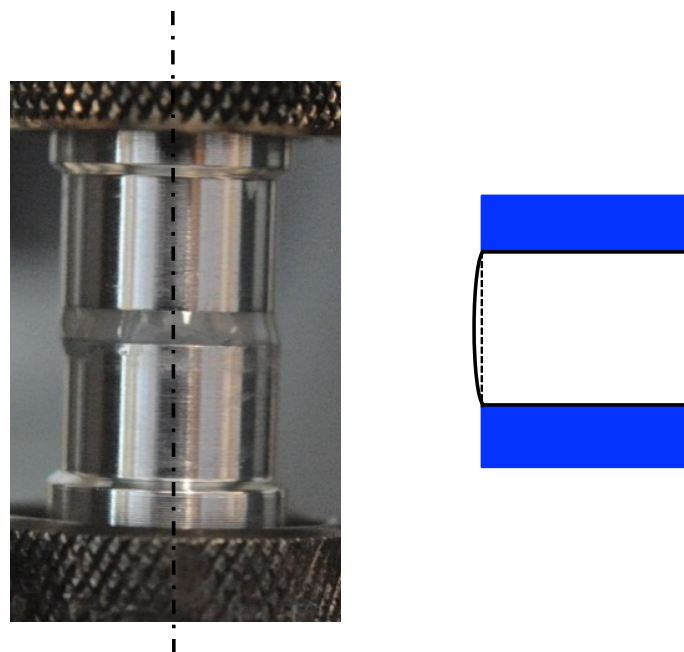
Figure 7.3 : {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } : évolution du taux de déformation $\dot{\gamma}_{\max}$ en fonction du temps, t_{\max} . Les significations des grandeurs représentées sont détaillées dans le texte.

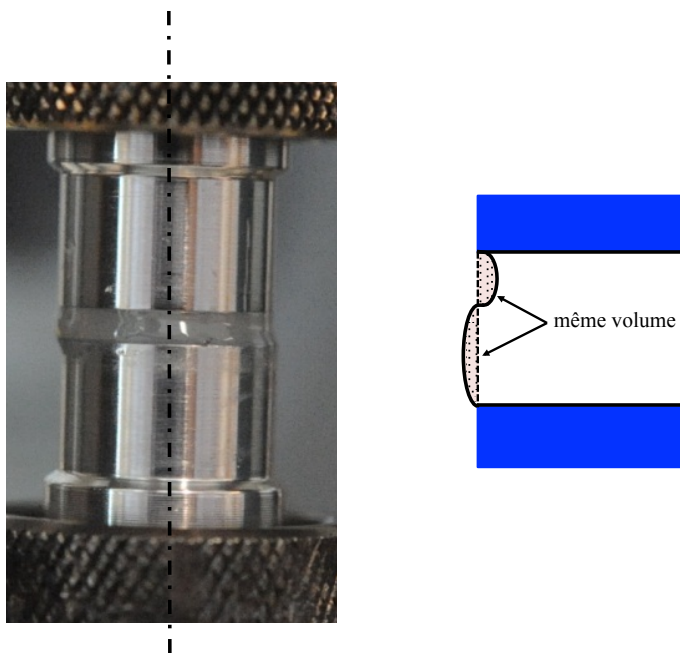
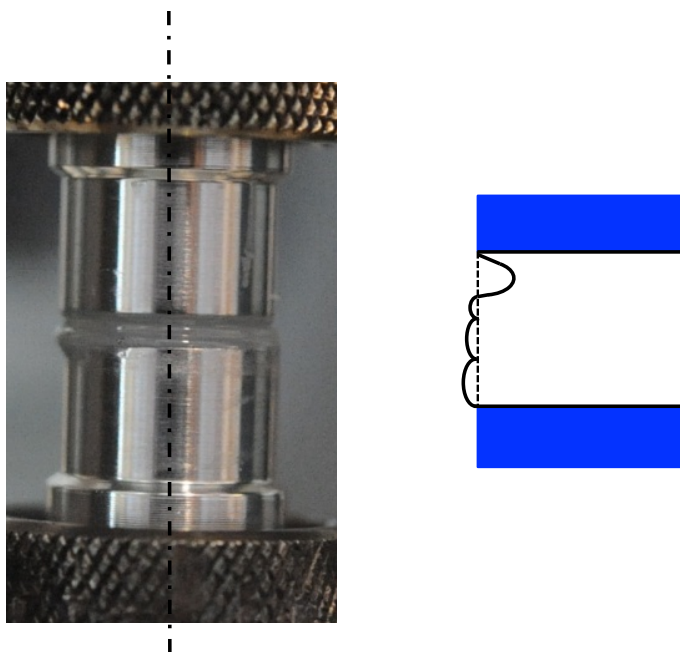
En régime newtonien (fig. 7.4 a et b), la surface libre de l'échantillon est régulière bien que légèrement courbée au voisinage des plaques de la géométrie (présence d'un reflet de lumière visible au voisinage de la plaque supérieure !). Les figures 7.4 (c) et 7.4 (d) font apparaître qu'en régime ST, la surface libre de l'échantillon devient dynamiquement rugueuse comme illustrée schématiquement dans les diagrammes des figures 7.4 (c) et 7.4 (d). L'effet est documenté tout d'abord par un déplacement du reflet lumineux vers la région centrale de la surface libre dans la figure 7.4 (c) et ensuite, par la séparation de ce reflet lumineux en plusieurs reflets partiels (fig. 7.4 d). À des taux de déformation supérieurs à $\dot{\gamma}_{\max}$, la surface libre de l'échantillon devient instable (fig. 7.4 e et 7.4 f) : il y a formation d'un cône au voisinage de la plaque supérieure de la géométrie de mesure et, dû au principe de conservation de volume, d'un bourrelet de matière nanocomposite proche de la plaque inférieure. Les diagrammes accompagnant les figures 7.4 (e) et 7.4 (f) illustrent la situation schématiquement. L'instabilité surfacique et l'instabilité volumique qui en résulte sont considérées comme étant les principaux responsables de la décroissance de la viscosité en régime STh. Les coefficients de viscosité respectifs ne correspondent bien évidemment pas à la réalité physique. L'instabilité de surface décrite suggère l'existence d'une onde capillaire [4] qui apparaît à la surface libre de l'échantillon. Elle est induite par des variations de densité résultant des changements de structure à l'intérieur de l'échantillon : formation d'agglomérats de nanoparticules en régime ST (chapitre 2). Lorsque l'amplitude de l'onde capillaire devient tellement grande, la tension de surface n'arrive plus à stabiliser la surface : l'instabilité volumique survient.

Nous n'excluons pas que le shear-thickening peut conduire à des gradients de température à l'intérieur de l'échantillon. Toutefois des éventuels gradients de température ne peuvent pas être les principaux responsables du régime de shear-thinning observé. En effet, l'instabilité de surface se manifeste aussi dans des expériences réalisées sous conditions isothermes avec des $d\dot{\gamma}/dt$ très faibles. Dans de telles conditions expérimentales, l'échantillon devrait disposer de suffisamment de temps pour équilibrer sa température.

Soulignons, encore une fois, que la corrugation dynamique de la surface libre de l'échantillon observée en régime ST peut être attribuée à des variations de concentration des nanoparticules résultant de la formation des agglomérats temporaires. Les instabilités surfacique et volumique que nous observons apparaissent, si les amplitudes des corrugations de surface ne sont plus compatibles avec la tension surfacique.

Si, dans l'expérience décrite ci-dessus, $d\dot{\gamma}/dt$ est choisie trop petite (p. ex. $d\dot{\gamma}/dt = 0.33 \text{ s}^{-2}$), il se forme des gouttes de matière qui finissent par se détacher de la géométrie de mesure (fig. 7.5 a). Par contre si $d\dot{\gamma}/dt$ est suffisamment grande (p. ex. $d\dot{\gamma}/dt = 3.33 \text{ s}^{-2}$), le bourrelet peut rester intact. La surface libre de l'échantillon peut alors se reconstituer après l'arrêt de l'expérience (fig. 7.5 b). Dans ce cas, après un certain temps, l'échantillon reprend son coefficient de viscosité initial sans aucune mémoire de l'effet de shear-thickening à l'origine des instabilités surfacique et volumique. Dans la figure 7.6, nous avons représenté l'évolution du coefficient de viscosité η à température ambiante du système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } en fonction du temps à $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ après que l'échantillon ait subi une expérience d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ avec $d\dot{\gamma}/dt = 3.33 \text{ s}^{-2}$ et respecté ensuite une phase de repos de 2 minutes pendant laquelle la surface libre de l'échantillon s'est reconstituée. Environ 9 minutes après le redémarrage du rhéomètre, le coefficient de viscosité η reprend sa valeur initiale correspondant au régime newtonien.

(a) $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ (b) $\dot{\gamma} = 0.12 \text{ s}^{-1}$

(c) $\dot{\gamma} = 0.40 \text{ s}^{-1}$ (d) $\dot{\gamma} = 1.33 \text{ s}^{-1}$

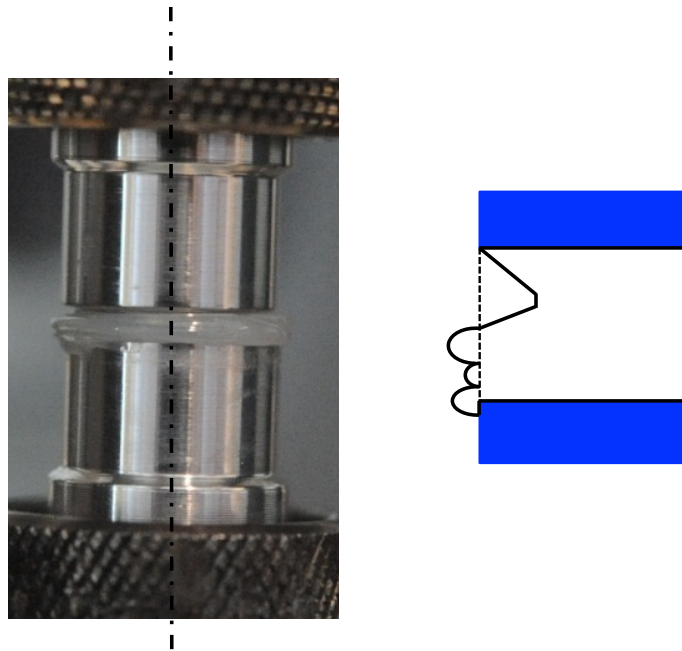
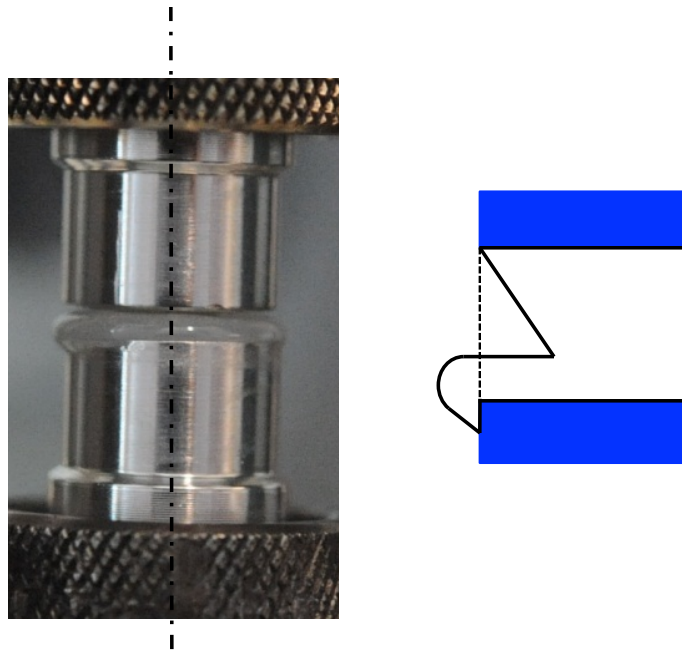
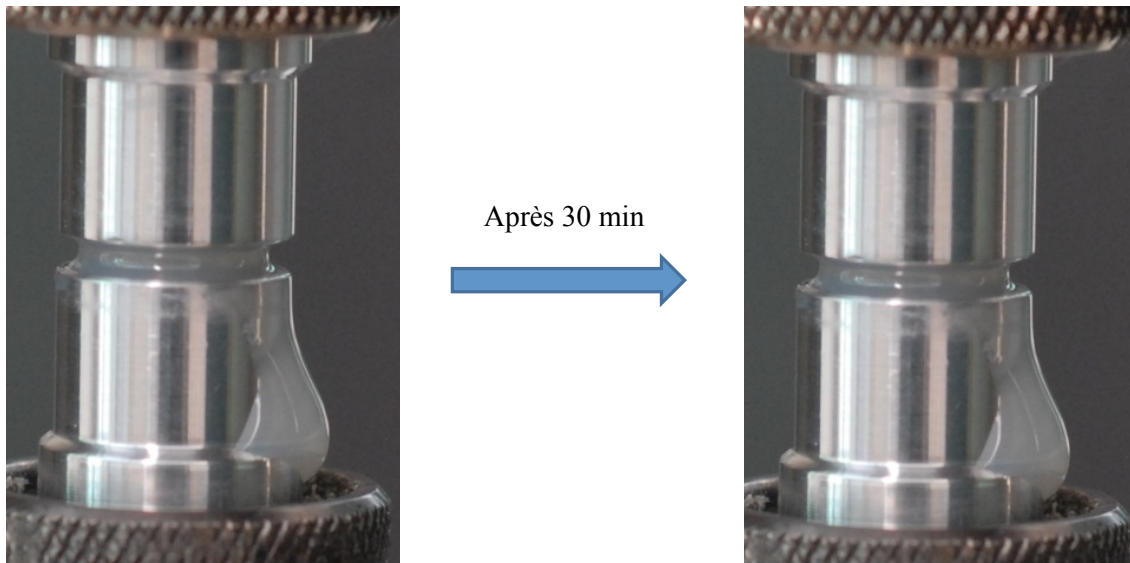
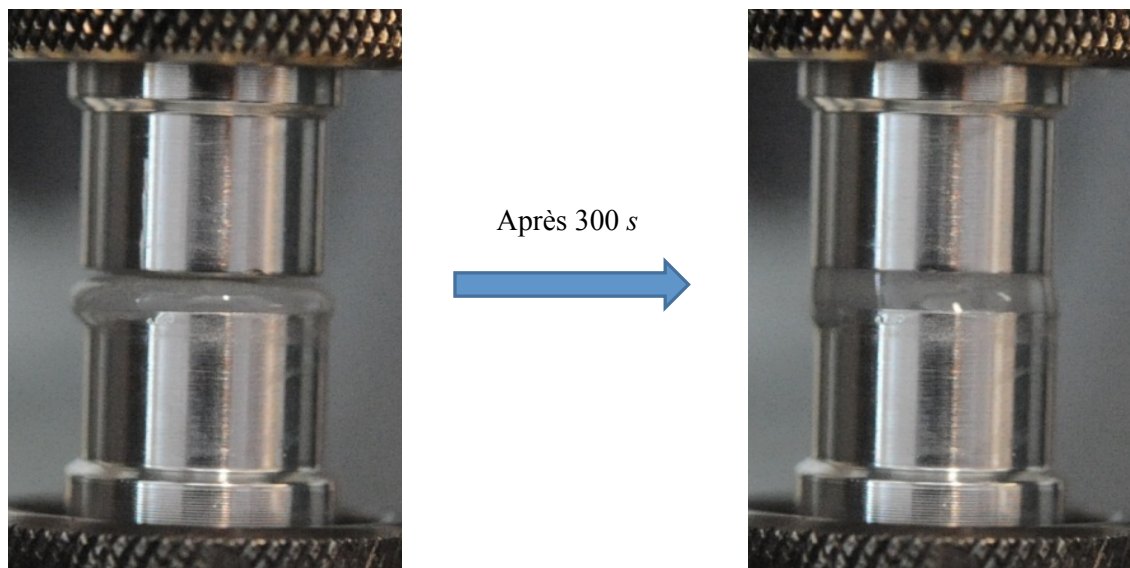
(e) $\dot{\gamma} = 28.9 \text{ s}^{-1}$ (f) $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$

Figure 7.4 : {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } : photographies prises lors d'une expérience d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ à différents taux de déformation $\dot{\gamma} = 0, 0.12, 0.40, 1.33, 28.9$ et 100 s^{-1} à température ambiante. Sur chaque photo, nous pouvons observer l'échantillon dans la géométrie de mesure. Dans les schémas à droite, nous avons représenté l'aspect d'une partie de la surface libre de l'échantillon.



(a)



(b)

Figure 7.5: {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } : les photographies représentées documentent l'instabilité volumique à la fin d'expériences d'écoulement avec $d\dot{\gamma}/dt = 0.33 \text{ s}^{-2}$ (a) et $d\dot{\gamma}/dt = 3.33 \text{ s}^{-2}$ (b) à température ambiante. Dans le cas de l'expérience réalisée à $d\dot{\gamma}/dt = 3.33 \text{ s}^{-2}$, la surface libre de l'échantillon se reconstitue après 5 minutes. Dans l'autre cas, l'instabilité volumique se manifeste par la déformation irréversible de l'échantillon.

Apparemment la grandeur de $d\dot{\gamma}/dt$ joue un rôle essentiel quant à la position et la valeur maximale du coefficient de viscosité η dans les représentations graphiques $\eta(\dot{\gamma})$. Les régimes ST et STh représentent donc des états de nature non-stationnaire. Voilà pourquoi, dans la suite de notre étude, nous nous sommes intéressés à la durée de vie d'un état représentatif du régime ST sous conditions stationnaires. La figure 7.7 montre l'évolution du coefficient de viscosité η du nanocomposite {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } en fonction du temps après avoir successivement octroyé à l'échantillon différents taux de déformation constants $\dot{\gamma}$ à la température $T = 298\text{K}$. Les taux de déformation ont été choisis dans les régimes N, ST et STh comme l'indique le diagramme inséré dans la figure 7.7. Chaque expérience réalisée a une durée de 30 minutes. Dans ce genre de mesure, $d\dot{\gamma}/dt$ est très grand et il est imposé par le rhéomètre. Pour réinitialiser le système après chaque expérience, nous avons octroyé à l'échantillon un pré-cisaillement continu à $\dot{\gamma} = 0.01\text{ s}^{-1}$ pendant 5 minutes suivi d'une phase de repos d'une durée de 5 minutes.

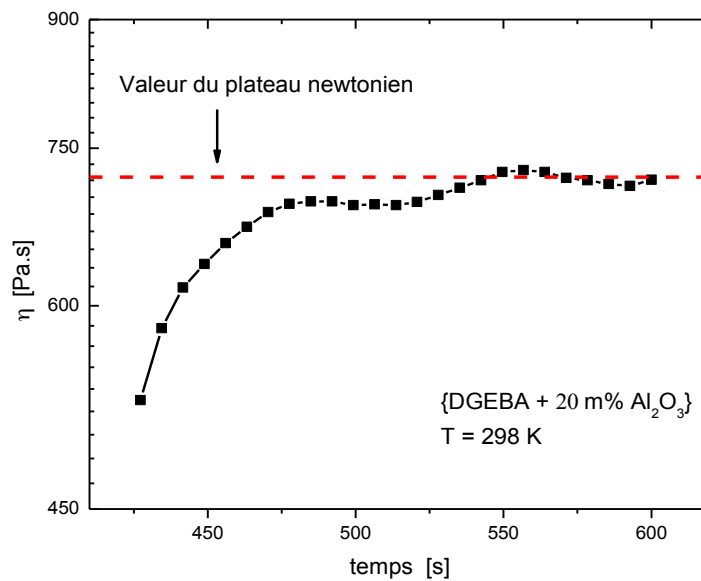


Figure 7.6 : {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } : évolution du coefficient de viscosité en fonction du temps t après une expérience d'écoulement avec $d\dot{\gamma}/dt = 3.33\text{ s}^{-2}$ et une phase de repos de 2 minutes à température ambiante.

Nous observons dans la figure 7.7 qu'après le démarrage du rhéomètre à la date $t = 600$ secondes, le coefficient de viscosité η retrouve pour toutes les valeurs choisies de $\dot{\gamma}$ la valeur correspondant au plateau newtonien après environ 400 secondes. Le coefficient de viscosité η reprend ainsi, dans tous les cas, la valeur stationnaire $\eta_{\text{stat}} = 750\text{Pa.s}$ et cela même après avoir atteint des valeurs excessives s'élevant jusqu'à $\eta \sim 17000\text{Pa.s}$. Nous notons que cette dernière valeur du coefficient de viscosité est très grande par rapport à la valeur maximale qu'il a atteinte au cours de l'expérience décrite à la figure 7.2. Cet "over-shoot" du coefficient de viscosité est probablement dû à la valeur de $d\dot{\gamma}/dt$ qui est très grande ($d\dot{\gamma}/dt \sim 150\text{ s}^{-2}$) lors du démarrage du rhéomètre. Comme le

processus induisant les instabilités de surface et de volume est lent par rapport à la structuration de l'échantillon par formation d'agglomérats (hydroclustering), le coefficient de viscosité peut atteindre d'importantes valeurs en régime ST.

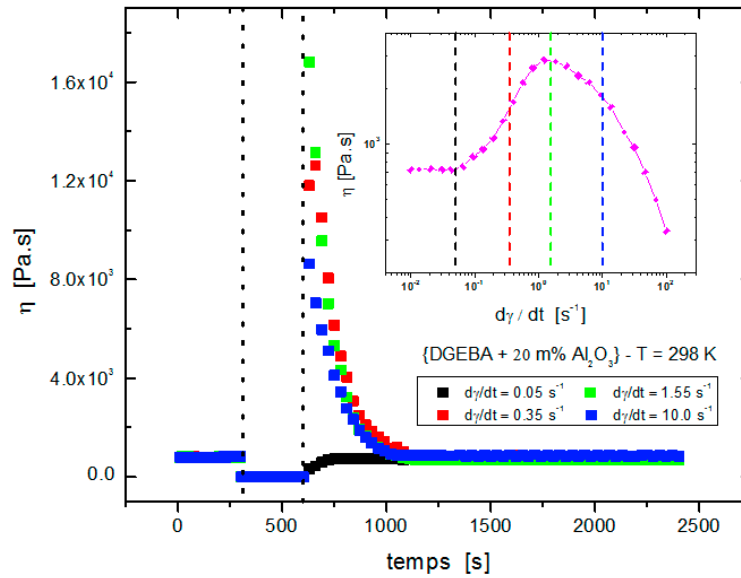


Figure 7.7 : {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } : évolution du coefficient de viscosité en fonction du temps t à des taux de déformation $\dot{\gamma}$ choisis suivant le diagramme inséré. Les expériences ont été réalisées à la température $T = 298\text{ K}$. Les valeurs $d\dot{\gamma}/dt$ sont octroyées par la machine.

La conclusion la plus importante que nous pouvons dégager de l'expérience décrite dans la figure 7.7 est qu'en régime stationnaire ($d\dot{\gamma}/dt = 0$), la suspension colloïdale peut relaxer vers la valeur correspondant au régime newtonien ($\eta_{\text{stat}} = 750\text{ Pa.s}$). Ce résultat suggère que la formation d'agglomérats de nanoparticules par hydroclusters requiert des accélérations tangentielles relatives des composants du système hétérogène. Dès que les forces à l'origine des accélérations tangentielles relatives disparaissent ($d\dot{\gamma}/dt = \text{constante}$), les forces browniennes ramènent la distribution de nanoparticules à l'état correspondant au plateau newtonien et cela même si la valeur du taux de déformation $\dot{\gamma}$ a été élevée.

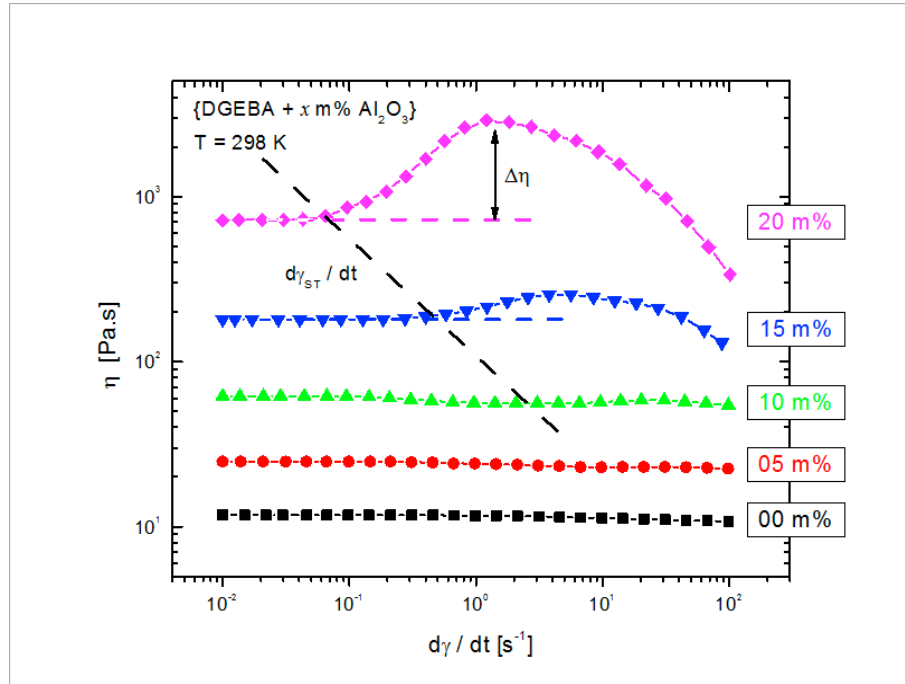


Figure 7.8 : {DGEBA + x m% Al_2O_3 } : courbes d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ pour $x = 0, 5, 10, 15$ et 20 à la température $T = 298$ K. Pour chaque échantillon $d\dot{\gamma}/dt = 0.83 \text{ s}^{-2}$. La ligne en pointillé indique l'évolution du taux de déformation caractéristique $\dot{\gamma}_{ST}$ si la concentration varie.

Dans la figure 7.8, nous avons représenté les courbes d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ des nanocomposites {DGEBA + x m% Al_2O_3 } pour différentes valeurs $x = 0, 5, 10, 15, 20$ à la température $T = 298$ K. Toutes les mesures présentées correspondent à des expériences réalisées en 120s ($d\dot{\gamma}/dt = \text{constante}$). Conformément à nos attentes, nous observons que plus la concentration des nanoparticules est élevée, plus le coefficient de viscosité η correspondant au plateau newtonien est grand (chapitre 4). De plus, nous constatons qu'un régime ST significatif ne s'instaure qu'à partir des concentrations $x > 10$ m% si le taux de déformation $\dot{\gamma}$ dépasse une valeur caractéristique $\dot{\gamma}_{ST}$. Dans nos systèmes, dès que le régime ST s'instaure, le régime STh émerge également à un taux de déformation $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{ST}$. Nous observons aussi que plus la concentration x en nanoparticules d'alumine est élevée, moins le taux de déformation caractéristique $\dot{\gamma}_{ST}$ est élevé et plus la variation maximale $\Delta\eta$ (fig. 7.8) du coefficient de viscosité résultant du shear-thickening est grande. En acceptant que le comportement non-linéaire du matériau en écoulement résulte de la présence des nanoparticules, nous pouvons retenir que si la concentration en nanoparticules augmente, $\dot{\gamma}_{ST}$ diminue et $\Delta\eta$ augmente. Ces derniers résultats expérimentaux correspondent aux observations réalisées sur d'autres suspensions colloïdales [3, 4, 6, 7]. À concentrations suffisamment faibles ($x < 15$ m%), nous observons qu'un régime de shear-thinning s'intercale entre les régimes N et ST. Ce régime résulte de la tendance des nanoparticules à s'arranger en lames d'écoulement horizontales contribuant ainsi à une réduction du coefficient de viscosité η . Une

diminution du nombre de collisions entre les nanoparticules se manifeste en effet par une réduction des pertes d'énergie.

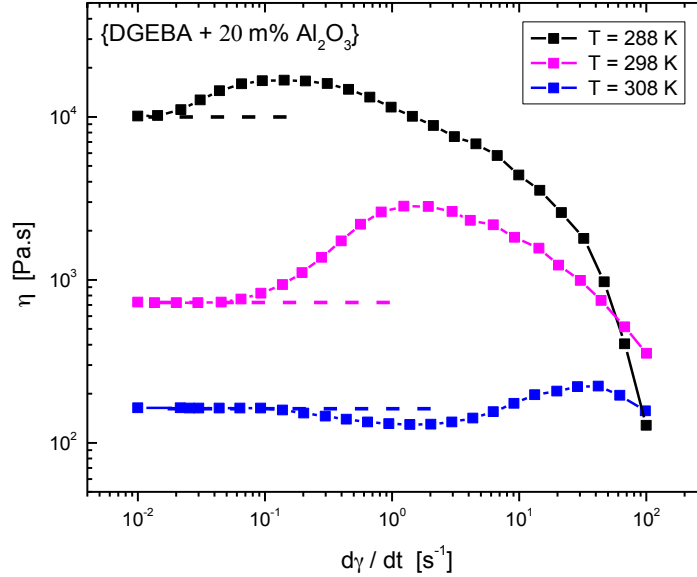


Figure 7.9 : {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } : courbes d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ à différentes température. Pour chaque mesure, $d\dot{\gamma}/dt = 0.83 s^{-2}$.

Dans la figure 7.9, nous avons représenté les courbes d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ obtenues pour le système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } à différentes températures T . Toutes les mesures présentées correspondent à des expériences réalisées en 120s ($d\dot{\gamma}/dt = \text{constante}$). Quelque soit la température, il y a apparition des régimes N, ST et STh. De plus, à la température $T = 308K$, il y a un régime de shear-thinning qui s'intercale entre le plateau newtonien et le régime de shear-thickening. Nous observons que si la température T diminue, le taux de déformation caractéristique $\dot{\gamma}_{ST}$ à partir duquel nous pouvons observer le shear-thickening est décalé vers des valeurs plus petites. Il est visible aussi que la variation maximale $\Delta\eta$ (définition à la fig. 7.8) du coefficient de viscosité résultant du shear-thickening augmente au fur et à mesure que la température T diminue. La diminution de $\dot{\gamma}_{ST}$ que nous observons lorsque la température de l'échantillon diminue peut s'expliquer par le fait qu'à des températures plus basses, les forces browniennes qui agissent de façon à octroyer à l'échantillon un maximum d'entropie, perdent en importance et qu'un régime dans lequel les forces hydrodynamiques deviennent dominantes peut s'instaurer à des taux de déformation plus petits.

7.2 Comparaisons des comportements non-linéaires entre les systèmes DGEBA/ Al_2O_3 et DGEBA/ SiO_2

Dans la figure 7.10, nous avons représenté l'évolution des modules de conservation G' (fig. 7.10 a) et de perte G'' (fig. 7.10 b) en fonction de l'amplitude γ_0 de la déformation à différentes fréquences ω pour le système {DGEBA + 40 m% SiO_2 }. Toutes les expériences ont été réalisées à une température $T = 298\text{K}$. Il aurait été évidemment plus logique de choisir le système {DGEBA + 20 m% SiO_2 } pour comparer son comportement à celui du nanocomposite {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 }. Faute de temps, nous n'avons pas pu réaliser les mesures appropriées sur le système {DGEBA + 20 m% SiO_2 }. Toutefois, les courbes d'écoulement que nous discuterons plus tard montreront que les effets de shear-thinning ou de shear-thickening observés sur le système {DGEBA + 20 m% SiO_2 } sont beaucoup moins prononcés que ceux détectés sur les systèmes {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } et {DGEBA + 40 m% SiO_2 }. En comparant les résultats décrits dans la figure 7.10 à ceux de la figure 7.1, nous remarquons immédiatement que pour toute valeur de ω à un γ_0 donné ou toute valeur de γ_0 pour un ω donné :

$$G'(\gamma_0, \omega)|_{\{\text{DGEBA} + 40 \text{ m\% SiO}_2\}} < G'(\gamma_0, \omega)|_{\{\text{DGEBA} + 20 \text{ m\% Al}_2\text{O}_3\}}$$

Une autre différence essentielle entre les deux systèmes est que, dans le cas du système {DGEBA + 40 m% SiO_2 }, l'effet du strain-softening qui précède le strain-hardening est beaucoup plus prononcé que celui observé sur le système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 }. L'apparition de ce régime de strain-softening peut être attribué à la tendance des nanoparticules de silices à s'arranger en lames et à favoriser ainsi l'écoulement du matériau. La taille des nanoparticules SiO_2 qui est beaucoup plus petite que celle des Al_2O_3 est probablement responsable du fait que le strain-softening se manifeste plus fortement dans le système rempli de nanoparticules de silice que dans l'autre. En effet, des nanoparticules de faible taille peuvent s'arranger en des lames plus minces que des particules plus grandes. Dans le système {DGEBA + 40 m% SiO_2 }, le strain-hardening et le strain-softening qui le suit à des amplitudes de déformation γ_0 plus élevées sont de même nature que ceux discutés dans le cas du système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 }.

Les résultats expérimentaux présentés dans la figure 7.10 (b) montrent que les modules de perte $G''(\gamma_0)$ mesurés sur le système {DGEBA + 40 m% SiO_2 } se comportent de manière très analogue à ceux mesurés sur le système rempli de nanoparticules d'alumine (fig. 7.1 b), sauf que le régime du strain-softening qui précède celui du strain-hardening se manifeste de façon beaucoup plus prononcée. L'effet de ce premier régime

de strain-softening devient nettement visible aux basses fréquences (fig. 7.10 (a) et (b) pour $\omega = 0.314\text{rad/s}$ et $\omega = 0.628\text{rad/s}$) où le module de conservation G' décroît de manière monotone à partir d'une amplitude-seuil γ_s . Ce décroissement de G' va de pair avec une légère réduction de G'' . Il apparaît que dans la région de transition du strain-softening vers le strain-hardening, les mécanismes dissipatifs de trois processus (chapitre 2) se superposent :

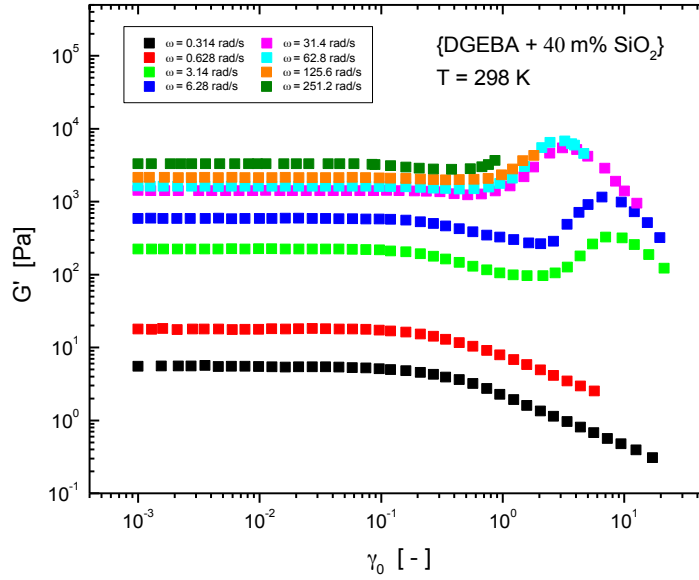
- (i) strain-softening (organisation en lames),
- (ii) contributions non-harmoniques et
- (iii) strain-hardening (formation d'hydroclusters).

À l'image de la formation de structure par création d'hydroclusters, l'organisation des nanoparticules en lames réduit G'' alors que les contributions non-harmoniques conduisent à une augmentation du module de perte. En considérant les courbes $G'(\gamma_0)$ et $G''(\gamma_0)$ correspondant à la mesure réalisée à la fréquence $\omega = 6.28\text{rad/s}$ (fig. 7.10 a et b), nous pouvons très bien observer que dans la région où le module G' continue à diminuer suite au strain-softening, G'' augmente de manière monotone. La réduction de G'' due au strain-softening est donc compensée voire même surcompensée par les contributions non-harmoniques. En discutant le système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } au paragraphe 7.1, nous avons retenu que si la fréquence augmente, les effets dus aux contributions non-harmoniques finissent par être dominés par la formation de structure par agglomération des nanoparticules par hydroclustering. Ainsi, la décroissance du module de perte G'' (précédant sa croissance) que nous observons sur la courbe $G''(\gamma_0)$ à partir de $\omega = 125.6\text{rad/s}$ (fig. 7.10 b) ne résulte pas du strain-softening mais plutôt d'une structuration par la formation d'hydroclusters.

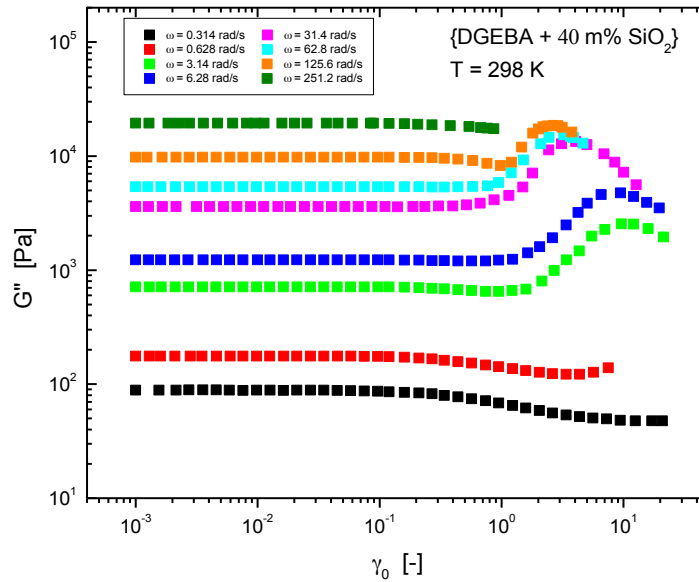
La comparaison entre les comportements des systèmes {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } et {DGEBA + 40 m% SiO_2 } lorsque ces derniers sont soumis à des contraintes de cisaillement périodiques fait apparaître que les mécanismes conduisant aux effets non-linéaires sont à chaque fois les mêmes. La nature des nanoparticules influe uniquement sur la pondération des différents mécanismes ainsi que sur les valeurs moyennes des modules. L'analogie entre les phénomènes non-linéaires observés sur les deux systèmes nanocomposites s'étend aussi sur les instabilités surfacique et volumique qui deviennent visibles dans les courbes $G'(\gamma_0)$ et $G''(\gamma_0)$ correspondant à des fréquences d'oscillation $\omega \geq 3.14\text{rad/s}$ dans le système {DGEBA + 40 m% SiO_2 }.

En étudiant le comportement d'écoulement $\eta(\gamma_0)$ du système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 }, nous avons pu découvrir que la réponse non-linéaire du système est non-stationnaire. En effet, après avoir imposé à l'échantillon un taux de déformation $\dot{\gamma}$

“constant” et suffisamment élevé, le coefficient de viscosité η finit par relaxer vers la valeur correspondant au plateau newtonien (fig. 7.7).



(a)



(b)

Figure 7.10 : {DGEBA + 40 m% SiO₂} : évolution des modules de conservation G' (a) et de perte G'' (b) en fonction de l'amplitude de déformation γ_0 à différentes fréquences ω . Les mesures ont été réalisées à une température $T = 298$ K.

La question qui émerge maintenant est de savoir à quel point ce comportement est caractéristique de la nature des nanoparticules. De plus, il est intéressant d'étudier si le shear-thinning qui était difficile à résoudre pour les systèmes remplis de nanoparticules Al_2O_3 , évolue également de façon non-stationnaire dans les systèmes remplis de nanoparticules SiO_2 .

Avant d'attaquer ces questions, nous allons comparer les comportements d'écoulements des systèmes DGEBA/ SiO_2 et DGEBA/ Al_2O_3 à une même concentration. Dans la figure 7.11, nous avons représenté les courbes d'écoulement $\eta(\dot{\gamma}_0)$ des systèmes DGEBA, {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } et {DGEBA + 20 m% SiO_2 } à la température $T = 298\text{K}$.

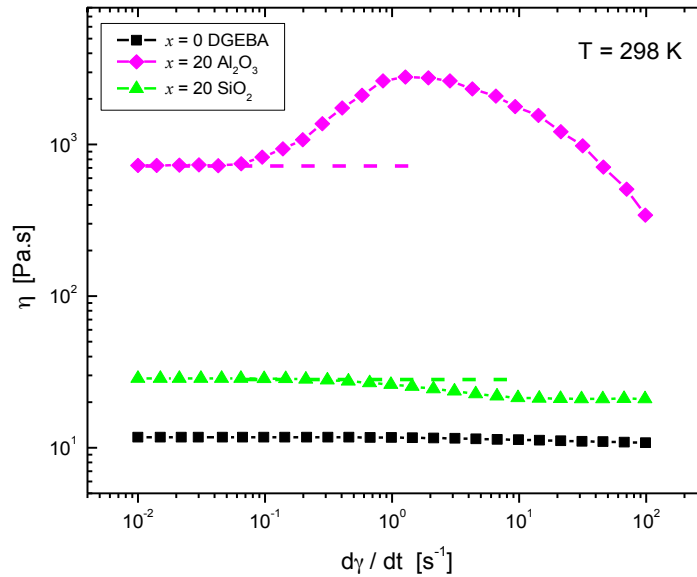


Figure 7.11 : Comparaison des courbes d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ pour les systèmes DGEBA (DER 331), {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } et {DGEBA + 20 m% SiO_2 }. Toutes les courbes ont été enregistrées à la température $T = 298\text{ K}$ avec $d\dot{\gamma}/dt = 0.83\text{ s}^{-2}$.

Nous observons que le coefficient de viscosité η de la résine pure est inférieur à celui du système rempli de nanoparticules de silice qui est, quant à lui, dominé par le système rempli de nanoparticules d'alumine. Ce résultat est en accord avec les comportements décrits dans la figure 2.9. Le comportement de la DGEBA est newtonien, $\eta(\dot{\gamma}) = \text{constante}$. De plus, il apparaît que le seul effet non-linéaire qui se manifeste à cette température dans le cas du système rempli de nanoparticules de silice est un faible shear-thinning. Le shear-thickening que nous observons dans le cas du système {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } n'est pas visible. Le taux de déformation seuil $\dot{\gamma}_{ST}$ pour observer le shear-thickening est donc largement plus élevé dans le système {DGEBA + 20 m% SiO_2 } que dans le nanocomposite avec la même concentration en alumine. Ce

résultat confirme que pour une matrice donnée, $\dot{\gamma}_{ST}$ dépend de la taille, de la forme et du traitement de la surface des nanoparticules [3, 4].

Dans la figure 7.12, nous avons représenté les courbes d'écoulement $\eta(\dot{\gamma}_0)$ correspondant au système {DGEBA + 40 m% SiO₂} à différentes températures T . Nous ne sommes pas étonnés de constater que si la température T diminue, le coefficient de viscosité η correspondant au plateau newtonien augmente. En comparant les résultats à ceux représentés dans la figure 7.9, nous nous rendons compte que pour chaque température T , le coefficient de viscosité η du système {DGEBA + 40 m% SiO₂} a le même ordre de grandeur que celui du nanocomposite {DGEBA + 20 m% Al₂O₃} pour la même température T . Les comportements généraux observés sur les deux types de nanocomposites sont comparables, sauf que dans le système rempli de nanoparticules de silice, un régime prononcé de shear-thinning STh1 (chapitre 2) s'intercale entre le plateau newtonien N et le régime de shear-thickening ST (explications voir fig. 7.2). Nous rappelons que ce régime STh1 n'est pratiquement pas observable dans le cas du système {DGEBA + 20 m% SiO₂} (fig. 7.11). Il faut souligner aussi que la transition du régime STh1 vers le régime ST est nettement mieux définie dans le cas du système {DGEBA + 40 m% SiO₂} que dans le cas de la transition du régime N vers le régime ST pour le système {DGEBA + 20 m% Al₂O₃} aux mêmes températures T .

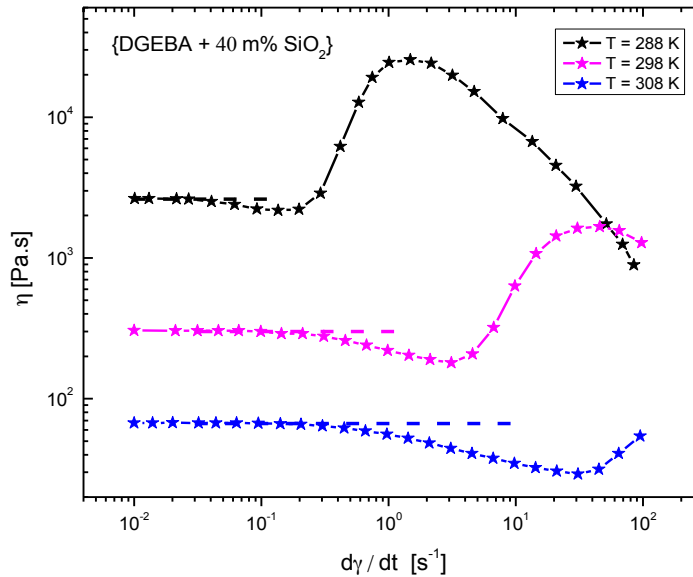


Figure 7.12 : {DGEBA + 40 m% SiO₂} : courbes d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ à différentes températures T . Pour chaque mesure, $d\dot{\gamma}/dt = 0.83 \text{ s}^{-2}$.

Revenons maintenant à la question concernant le caractère stationnaire des phénomènes de shear-thinning et de shear-thickening. Nous commençons cette étude par une

expérience analogue à celle réalisée sur le système $\{\text{DGEBA} + 20 \text{ m\% Al}_2\text{O}_3\}$ (fig. 7.7). La figure 7.13 représente les évolutions du coefficient de viscosité η du système $\{\text{DGEBA} + 40 \text{ m\% SiO}_2\}$ en fonction du temps t après avoir appliqué à l'échantillon différents taux de déformation constants $\dot{\gamma}_i$, avec $i = 1$ à 5. Les taux de déformation $\dot{\gamma}_i$ ont été choisis dans les régimes N, STh1 et ST comme l'indique le diagramme inséré dans la figure 7.13. Pour réinitialiser le système avant chaque mesure, nous lui avons octroyé un pré-cisaillement continu à $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ pendant 5 minutes immédiatement suivi d'une phase de repos d'une durée de 5 minutes.

Si le taux de déformation $\dot{\gamma}$ imposé par le rhéomètre au système correspond à $\dot{\gamma}_1$ (cf. insert fig. 7.13), le coefficient de viscosité η reprend instantanément la valeur η_N qui correspond à la valeur de viscosité du plateau newtonien (régime N). Dans le cas où $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_2$, le coefficient de viscosité η relaxe vers une valeur nettement inférieure à η_N (régime STh1). Par analogie au comportement observé sur le système $\{\text{DGEBA} + 20 \text{ m\% Al}_2\text{O}_3\}$ (fig. 7.7), les coefficients de viscosité correspondant aux taux de cisaillement $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_4$ et $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_5$ relaxent vers la valeur η_N . Nous retenons donc que le système $\{\text{DGEBA} + 40 \text{ m\% SiO}_2\}$ possède deux états stationnaires à savoir l'état désordonné correspondant au régime N et l'état organisé en lames correspondant au régime STh1.

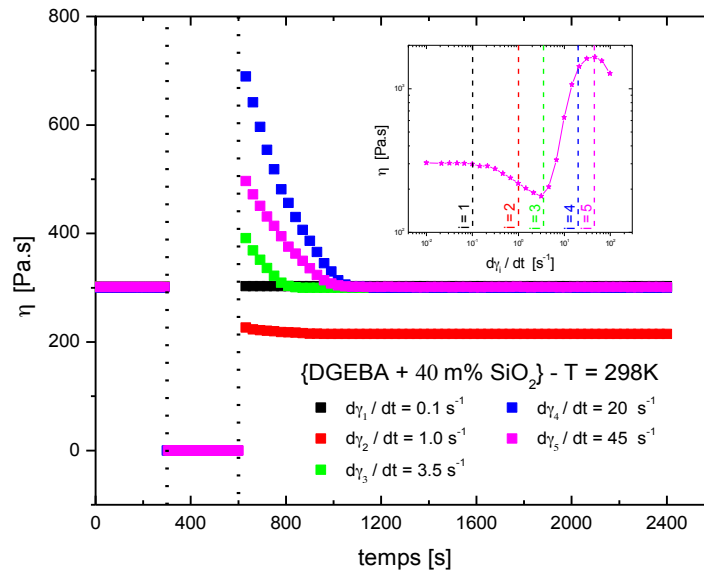


Figure 7.13 : $\{\text{DGEBA} + 40 \text{ m\% SiO}_2\}$: évolution du coefficient de viscosité η en fonction du temps t à des taux de déformation $\dot{\gamma}_i$ choisis suivant le diagramme inséré. Les expériences ont été réalisées à la température $T = 298\text{K}$.

La situation $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_3$ est très intéressante parce que cette valeur du taux de déformation $\dot{\gamma}$ est choisie à la transition entre les régimes STh1 et ST. La figure 7.14 décrit le comportement complexe du système {DGEBA + 40 m% SiO₂} si nous lui octroyons le taux de déformation $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_3 = \text{constante}$. Dans le cas où l'expérience est réalisée selon les modalités décrites ci-dessus (protocole 1), le coefficient de viscosité η relaxe vers le coefficient de viscosité correspondant à η_N . Par contre, si la valeur $\dot{\gamma}_3$ est atteinte suivant le protocole de mesure différent (protocole 2) : pré-cisaillement de l'échantillon - phase de repos - accroissement linéaire de $\dot{\gamma}$ de la valeur 0 à la valeur $\dot{\gamma}_3$ avec $d\dot{\gamma}/dt = 0.83 \text{ s}^{-2}$ - régime stationnaire $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_3 = \text{constante}$, le coefficient de viscosité η relaxe vers une valeur inférieure à η_N , à savoir vers la valeur du coefficient de viscosité η correspondant au régime STh1.

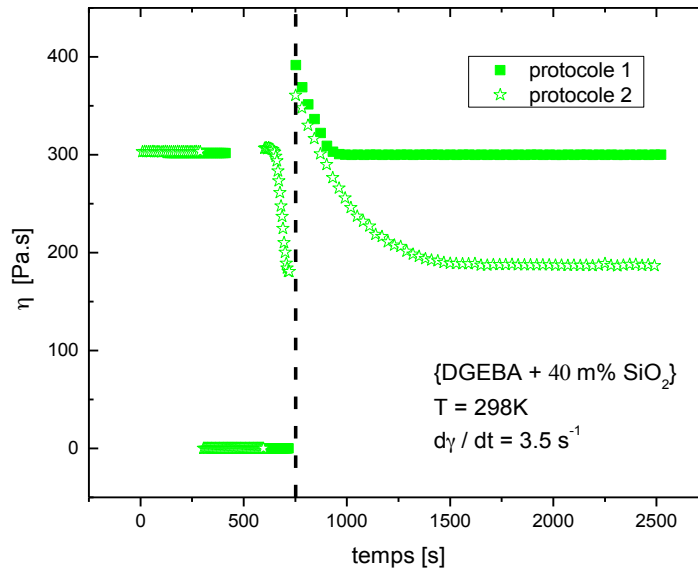


Figure 7.14 : {DGEBA + 40 m% SiO₂} : comportement de relaxation complexe du nanocomposite si nous lui octroyons $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_3$ conformément aux deux protocoles décrits dans le texte. L'expérience est réalisée à la température $T = 298\text{K}$.

Quelque soit le protocole de mesure choisi, la valeur initiale η_{ST_i} du coefficient de viscosité η immédiatement après l'instauration du régime stationnaire $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_3 = \text{constante}$ est supérieure à la valeur de η_N . Si dans le premier cas, le système relaxe vers un état correspondant à une répartition statistique des nanoparticules (désordre maximal), dans le second cas, il relaxe vers un état d'ordre maximal stationnaire correspondant à $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_3$ où les nanoparticules s'organisent en lames et favorisent ainsi l'écoulement du système. Il faut donc souligner que pour cette valeur particulière du taux de cisaillement $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_3$, le système peut choisir entre deux états stationnaires totalement différents. Il semble donc que de très faibles différences entre les valeurs

initiales η_{ST_i} peuvent apparemment déterminer le choix de l'état stationnaire final pour le système.

8 Conclusions

Les comportements dynamiques de deux suspensions colloïdales modèles ont été comparés pour différencier les impacts topologiques des effets physico-chimiques induits par les nanoparticules. Dans les deux systèmes étudiés, un oligomère de haute importance technologique, à savoir la résine époxy diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA), a été exploité en tant que matrice. Les particules suspendues ont été dans un cas des nanoparticules d'alumine (Al_2O_3) hydrophiles, de géométrie fractale et de taille inférieure à 100nm et dans l'autre cas, des nanoparticules de silice (SiO_2) hydrophobes, de géométrie plutôt sphérique ayant une taille moyenne d'environ 20nm. Nous avons mis en évidence à l'aide de mesures rhéologiques qu'un processus de relaxation à basses fréquences apparaît dans les deux systèmes au côté du processus de relaxation α classique. Selon nos connaissances, de nombreuses autres sondes expérimentales (p. ex. la calorimétrie et la réfractométrie) ne sont pas sensibles au phénomène en question. Le comportement qualitatif du processus de relaxation supplémentaire à basses fréquences est attribué à la simple présence des nanoparticules dans les systèmes composites étudiés. Dans le modèle que nous avons proposé, nous admettons qu'un déphasage entre les mouvements effectués par les nanoparticules et les molécules formant la matrice survient avec l'augmentation de la fréquence d'excitation. La "structure fine" du processus de relaxation de basses fréquences dépend de plusieurs facteurs : de la taille des nanoparticules, de leurs géométries mais aussi de leurs propriétés surfaciques. Tout comme le processus de relaxation α , la relaxation à basses fréquences se manifeste par un comportement coopératif. Nous avons prudemment émis l'hypothèse que la coopérativité manifestée par le processus de relaxation lent lui est octroyée par le processus α . À des fréquences très basses, tous les systèmes évoluent suivant le régime terminal. En ce qui concerne la transition vitreuse dynamique (processus de relaxation α), l'étude expérimentale des suspensions colloïdales par rhéologie confirme les résultats obtenus par calorimétrie TMDSC : les silices hydrophobes n'ont aucune influence sur la transition vitreuse dynamique alors que les alumines hydrophiles ralentissent la dynamique moléculaire. Les interactions physico-chimiques entre les surfaces des nanoparticules et les molécules de la matrice sont de natures différentes dans les deux systèmes étudiés et responsables des comportements de transition vitreuse observés.

À la transition du régime de réponse linéaire vers le régime de réponse non-linéaire, différents mécanismes qui se superposent sont responsables des comportements non-linéaires viscoélastiques et d'écoulements : il s'agit de contributions classiques non-harmoniques et de réarrangements structuraux des nanoparticules à l'intérieur de la

matrice. Ces derniers se manifestent dans les expériences d'écoulement par le shear-thinning, le shear-thickening subséquent et des instabilités surfacique et volumique. Le shear-thinning qui résulte de la réorganisation des nanoparticules en des lames d'écoulement est nettement plus prononcé dans le cas des nanoparticules de silice que dans les systèmes à base de nanoparticules d'alumine. Cette différence s'explique surtout par la taille moyenne plus petite des nanoparticules de silice mais aussi par leur géométrie plus hydrodynamique (sphères) comparée aux alumines (fractales). Le shear-thickening est interprété par la formation d'agglomérats de nanoparticules (hydroclusters). Il s'agit de fluctuations de concentrations de nanoparticules à l'intérieur de la matrice. Les fluctuations de densité qui en résultent sont à l'origine des instabilités surfacique et volumique qui se manifestent dans toutes les suspensions colloïdales que nous avons étudiées dans ce travail. Les trois processus : shear-thinning, shear-thickening et instabilités surfacique et volumique, évoluent sur des échelles de temps différentes. Il est apparu que le shear-thinning est un processus quasi-stationnaire alors que le shear-thickening se révèle avoir un caractère transitoire. En effet, un "état" correspondant au régime du shear-thickening finit toujours par relaxer vers le plateau newtonien si l'expérience évolue en régime stationnaire. En principe, au moins l'instabilité volumique est irréversible. Elle évolue sur une échelle de temps plus lente que le shear-thickening. L'observation qu'à la transition du régime de shear-thinning vers le régime de shear-thickening, deux états différents stationnaires existent représente un résultat fascinant. Le premier correspond au régime Newtonien alors que le deuxième correspond au régime du shear-thinning.

Pour approfondir encore davantage la compréhension des multiples phénomènes que nous avons observés, il sera important à l'avenir de réaliser des études sur des systèmes mieux définis. Les nanoparticules hydrophobes et hydrophiles que nous avons utilisées se distinguaient non seulement par leurs traitements de surface mais également par leurs tailles et leurs géométries. Voilà pourquoi il a été difficile d'associer de manière non-ambigüe les comportements physiques observés à des paramètres spécifiques des nanoparticules. De plus, si nous comparons nos résultats à ceux discutés en littérature, nous constatons que les comportements transitoires que nous avons présentés dans cette thèse (caractère stationnaire et non-stationnaire des microstructures induites par cisaillement) méritent surtout davantage d'attention. Finalement, il sera intéressant d'étudier plus systématiquement l'influence de la matrice sur les comportements viscoélastiques linéaires et non-linéaires des suspensions colloïdales. La question centrale consisterait à savoir en quelle proportion le caractère oligomère des molécules formant la matrice influe sur les comportements observés dans tout ce travail.

Annexes

Annexe 1

Rhéométrie en géométrie plaque-plaque : calcul de la contrainte de cisaillement σ

Le taux de déformation $\dot{\gamma}$ est, dans une géométrie plaque-plaque, non homogène et est donc dépendant du rayon r (éq. 3.3). Il est, par conséquent, possible de définir un taux de déformation maximal correspondant au taux de déformation au bord de la plaque supérieure en $r = R$:

$$\dot{\gamma}(R) = \dot{\gamma}_R = \frac{R \Omega}{h} \quad (\text{A1.1})$$

La contrainte de cisaillement σ est alors déterminée à partir de la construction d'une équation d'équilibre des couples entre l'échantillon au contact de la plaque supérieure et de la réponse du moment du couple M de l'instrument. Il faut considérer la différence de couple qui peut exister sur un anneau circulaire d'épaisseur dr dans le plan de l'écoulement et intégrer sur tout le rayon. Nous avons donc :

$$\int_0^{M_e} dM = 2\pi \int_0^R \sigma(r) r^2 dr \quad (\text{A1.2})$$

En utilisant l'équation 3.4, la variable d'intégration change du rayon r en taux de déformation $\dot{\gamma}$. De plus, en réalisant les substitutions suivantes :

$$r^2 = \left(\frac{\dot{\gamma} h}{\Omega} \right)^2 \quad \text{et} \quad dr = \frac{h}{\Omega} d\dot{\gamma} \quad (\text{A1.3})$$

et en évaluant cette intégrale entre 0 et $\dot{\gamma}_R$, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \int_0^{M_e} dM &= 2\pi \left(\frac{h}{\Omega} \right)^3 \int_0^{\dot{\gamma}_R} (\dot{\gamma})^2 \sigma(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma} \\ M_e &= 2\pi \left(\frac{R}{\dot{\gamma}_R} \right)^3 \int_0^{\dot{\gamma}_R} (\dot{\gamma})^2 \sigma(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma} \end{aligned} \quad (\text{A1.4})$$

En dérivant l'équation précédente par rapport à $\dot{\gamma}_R$ et en utilisant la règle de transformation de Leibnitz¹ :

$$\frac{d}{d\dot{\gamma}_R} \left[\frac{M_e}{2\pi R^3} \dot{\gamma}_R^3 \right] = \frac{d}{d\dot{\gamma}_R} \left[\int_0^{\dot{\gamma}_R} (\dot{\gamma})^2 \sigma(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma} \right] \quad (A1.5)$$

$$\frac{\dot{\gamma}_R}{2\pi R^3} \frac{d(M_e)}{d\dot{\gamma}_R} + \frac{3 M_e}{2\pi R^3} = \sigma(\dot{\gamma}_R) \quad (A1.6)$$

Après quelques réarrangements, nous obtenons finalement la contrainte de cisaillement :

$$\begin{aligned} \sigma(\dot{\gamma}_R) &= \frac{3 M_e}{2\pi R^3} + \frac{M_e}{M_e} \frac{\dot{\gamma}_R}{2\pi R^3} \frac{d(M_e)}{d\dot{\gamma}_R} \\ \sigma(\dot{\gamma}_R) &= \frac{M_e}{2\pi R^3} \left\{ 3 + \frac{\frac{1}{M_e} d(M_e)}{\frac{1}{\dot{\gamma}_R} d\dot{\gamma}_R} \right\} \\ \sigma(\dot{\gamma}_R) &= \frac{M_e}{2\pi R^3} \left\{ 3 + \frac{d \ln(M_e)}{d \ln(\dot{\gamma}_R)} \right\} \end{aligned} \quad (A1.7)$$

Ce résultat montre bien que la contrainte de cisaillement σ tout comme le taux de déformation $\dot{\gamma}$, dépend du rayon r de la géométrie utilisée. De plus, ce calcul montre que le terme supplémentaire de Rabinowitsch-Mooney apparaît comme un terme purement issu des mathématiques et n'est en aucun cas une contribution supplémentaire afin de corriger d'éventuels effets dus au champ de cisaillement non homogène.

¹ Règle de transformation de Leibnitz : $\frac{d}{dz'} \left\{ \int_0^{z'} z^2 f(z) dz \right\} = (z')^2 f(z')$. Dans notre cas, il faut remplacer $z \rightarrow \dot{\gamma}$ et $z' \rightarrow \dot{\gamma}_R$ pour poursuivre le calcul effectué.

Annexe 2

Rhéométrie en géométrie plaque-plaque : limites des méthodes de mesure

La rhéométrie d'écoulement

Toutes les valeurs indiquées dans le tableau A1 sont des valeurs théoriques fournies par le constructeur dans le manuel d'utilisation de la machine.

Tableau A2.1

	$\dot{\gamma}_{mini} (s^{-1})$	$\dot{\gamma}_{max} (s^{-1})$	$\sigma_{mini} (Pa)$	$\sigma_{max} (Pa)$	$\eta_{mini} (Pa.s)$	$\eta_{max} (Pa.s)$
PP08	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$6.3 \cdot 10^3$	$5.0 \cdot 10^{-1}$	$5.0 \cdot 10^6$	$7.9 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^9$
PP20	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^3$	$3.2 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^5$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^8$
PP35	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^3$	$5.9 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{+4}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^7$

Tableau A2.1 : Valeurs minimales et maximales pour le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, la contrainte de cisaillement σ et la viscosité η pour toutes les géométries utilisées.

La rhéométrie dynamique

Facteur de forme :

Suivant la nomenclature utilisée par ThermoFisher Scientific, une géométrie de mesure est définie par deux paramètres [1] : un facteur A correspondant au facteur de cisaillement et un facteur M correspondant au facteur de forme. Le rapport de ces deux paramètres définit alors le facteur de géométrie, qui est défini dans le cas de la géométrie plaque-plaque par [1] :

$$B = \frac{A}{M} = \frac{\frac{2}{\pi R^3}}{\frac{R}{h}} = \frac{2h}{\pi R^4} \quad (\text{A2.1})$$

Notion d'inertie

Le rapport de couple (TR) est le paramètre permettant de quantifier la grandeur des effets d'inertie durant une mesure. Le TR est le rapport de l'inertie du moment de couple M_i de l'instrument divisé par l'inertie de l'échantillon M_e . Pour un rhéomètre simple tête comme le MARS II, le TR va être uniquement dépendant de l'échantillon et de la géométrie de mesure utilisée. Le TR est définie comme [2] :

$$\text{TR} = \frac{M_i}{M_e} = \frac{I\omega^2 B}{|G_p^*|} = \frac{I\omega B}{|\eta^*|} \quad (\text{A2.2})$$

Nous pouvons alors constater que le TR dépend de I qui désigne le moment d'inertie des parties mobiles, R le rayon de la géométrie, h la distance entre les deux plaques et ω la fréquence d'excitation ainsi que du module de cisaillement complexe G^* ou de la viscosité complexe η^* [1].

Nous pouvons immédiatement nous rendre compte que le facteur influent dans TR est le rayon de la géométrie R qui est inversement proportionnel à la puissance 4 dans le cas d'une géométrie plaque-plaque. Donc, plus le diamètre diminue est plus il est nécessaire de travailler avec des viscosité élevées pour éviter les effets d'inertie de la machine.

[1] Schramm G, Einführung in Rheologie und Rheometrie, HAAKE Rheometer, Karlsruhe, 1995.

[2] Franck A J, Understanding Instrument Inertia, APN006, TA Instruments.

Nous pouvons aussi constater l'importance d'avoir un instrument avec la plus petite inertie possible car le TR en est directement proportionnel.

Dans le cas de la géométrie de mesure PP35, avec un gap de 1mm et un moment d'inertie $I = 2.657 \times 10^{-6} \text{ kg.m}^2$, nous obtenons dans les limites de la fenêtre de travail ($0.314 < \omega < 314 \text{ rad/s}$) :

$$\frac{5.65 \times 10^{-2}}{|\eta^*|} < \text{TR} < \frac{5.65}{|\eta^*|} \quad (\text{A2.3})$$

Dans le cas de la géométrie de mesure PP08, avec un gap de 1mm et un moment d'inertie $I = 6.982 \times 10^{-7} \text{ kg.m}^2$, nous obtenons dans les limites de la fenêtre de travail ($0.314 < \omega < 314 \text{ rad/s}$) :

$$\frac{0.54}{|\eta^*|} < \text{TR} < \frac{536.94}{|\eta^*|} \quad (\text{A2.4})$$

Nous pouvons remarquer que pour s'assurer que le TR tende vers une valeur proche de zéro, il est nécessaire que la viscosité de l'échantillon étudié ait une valeur non négligeable ou suffisante.

Notion de complaisance

Dans le cas où la dureté de l'échantillon devient comparable au couple moteur appliqué sur celui-ci, il apparaît alors des effets dits de complaisance. Ces effets proviennent de la fixation entre l'axe moteur et la géométrie de mesure. Lorsque l'effet de complaisance prend place, l'angle de déplacement angulaire φ_e sur l'échantillon n'est plus égal à celui de l'axe moteur φ_M . La fixation entre la géométrie de mesure et l'axe moteur subit alors de légères déformations pouvant être représentées par l'ajout d'un angle de déformation φ_g . L'amplitude finale de l'angle de déplacement de l'échantillon $\varphi_{e,0}$ après l'application d'un couple moteur M_M est alors [3] :

$$\varphi_{e,0}(t) = \varphi_{M,0}(t) - \varphi_g(t) = \varphi_{M,0}(t) - \frac{M_{M,0}(t)}{K_W} \quad (\text{A2.5})$$

La complaisance de l'instrument est alors définie comme :

$$C_g = \frac{1}{K_W} = \frac{\varphi_g(t)}{M_{M,0}(t)} \quad (\text{A2.6})$$

[3] Franck A J, Understanding Instrument Compliance, APN013, TA Instruments.

Le terme $M_{M,0}$ est l'amplitude du couple du moteur appliqué et le terme K_W , la constante du ressort de torsion formé par la fixation de la géométrie. Nous obtenons finalement un angle de déplacement angulaire de complaisance φ_g égal à :

$$\varphi_g = C_g \cdot \left(\frac{G_a^*}{B} \right) \cdot \varphi_M = C_g \cdot S^* \cdot \varphi_M \quad (\text{A2.7})$$

Le terme S^* est alors défini comme une dureté apparente, le terme G_a^* comme un module de cisaillement dynamique apparent au niveau de la fixation et le facteur B est égal à la constante de géométrie. Afin d'estimer à partir de quel module de cisaillement les effets de complaisance deviennent non négligeables, nous prenons le cas limite où l'échantillon n'est plus sollicité par le couple moteur. Dans le cas d'une géométrie plaque-plaque, la dureté apparente S^* de l'échantillon est proportionnelle à la puissance 4 avec le rayon de la plaque utilisée suivant :

$$S^* = \frac{\pi R^4}{2h} \times G^* \quad (\text{A2.8})$$

En considérant que l'entrefer est à égal $h = 1\text{mm}$ et que la valeur de la complaisance $C_g = 1.3904 \text{ mrad/Nm}$ (donnée technique), nous aurions alors un angle ratio égal à zéro donnant l'expression :

$$C_g \left(\frac{G_a^*}{B} \right) = C_g \cdot S^* \quad (\text{A2.9})$$

Avec cette expression, il est possible de calculer les valeurs indiquées dans le tableau suivant.

Tableau A2.2

Géométrie	PP08	PP35
$S^* = G^* \frac{\pi R^4}{2h}$	$4.0 \cdot 10^{-7} G^*$	$1.5 \cdot 10^{-4} G^*$
$S^* * C_g$	$5.6 \cdot 10^{-10} G^*$	$2.0 \cdot 10^{-7} G^*$
$G^* \text{ (Pa)}$	$1.8 \cdot 10^8$	$4.9 \cdot 10^6$

Tableau A2.2 : Estimation de la dureté apparente S^* de l'échantillon et du module de cisaillement complexe G^* maximal lorsque les effets de complaisances commencent à devenir non négligeables pour les géométries plaque-plaque de diamètres 8 et 35mm.

Annexe 3

Préparation des nanocomposites : méthode de dilution

Afin de produire des systèmes dilués à partir des pots de base de chaque système composite, une méthode de préparation a été mise au point au sein du laboratoire. Aussi bien pour les systèmes DGEBA/ Al_2O_3 que pour les systèmes DGEBA/ SiO_2 , le pot de base est tout d'abord placé dans un four à une température de 343K. Une certaine masse du pot de base est alors prélevée et pesée sous une hotte afin d'éviter toutes les émanations de vapeurs toxiques. Après avoir calculé au moyen de la formule A2.1, la quantité de DGEBA nécessaire pour atteindre la concentration souhaitée, la résine époxy pure est elle aussi placée dans le four à une température de 343K.

$$m(\text{DGEBA}) = \frac{c_0 - c_d}{c_d} * m(\text{base}) \quad (4.2)$$

où :

$m(\text{DGEBA})$: masse de DGEBA à introduire

c_0 : concentration désirée du système final

$m(\text{base})$: masse issue du pot de base que nous voulons diluer

c_d : concentration initiale du pot de base (alumine 28,93 m% ou silice 40 m%)

Une fois la DGEBA chauffée, celle-ci est alors introduite avec le matériau issu du pot de base. Le système est alors placé dans un mélangeur mécanique et est mécaniquement mélangé à 3500 tr/s pendant 3 minutes et cela cinq fois de suite. Le système dilué est finalement dégazé pendant 30 minutes à une température de 354K. Après avoir réalisé une dilution, la concentration du mélange ainsi formé est alors contrôlée par une méthode chimique de titrage. Cette méthode consiste en la mesure du poids en équivalent époxy (EEW) contenu dans le matériau composite. Pour les systèmes à base de nanoparticules d'alumine, le titrage décrit dans [1] alors que le titrage décrit dans [2] a été utilisé pour les systèmes à base de nanoparticules de silice et la DGEBA pure.

[1] Lee H and Neville K, Handbook of epoxy resins, Table 4.11, Mcgraw-Hill (Tx); 1St Edition edition, October, 1967.

[2] Patent EP1736495A1, Curing agent for coating compositions (IV), 2006.

Annexe 4

Systèmes DGEBA/ Al_2O_3 : résultats expérimentaux trouvés pour $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ à différentes températures

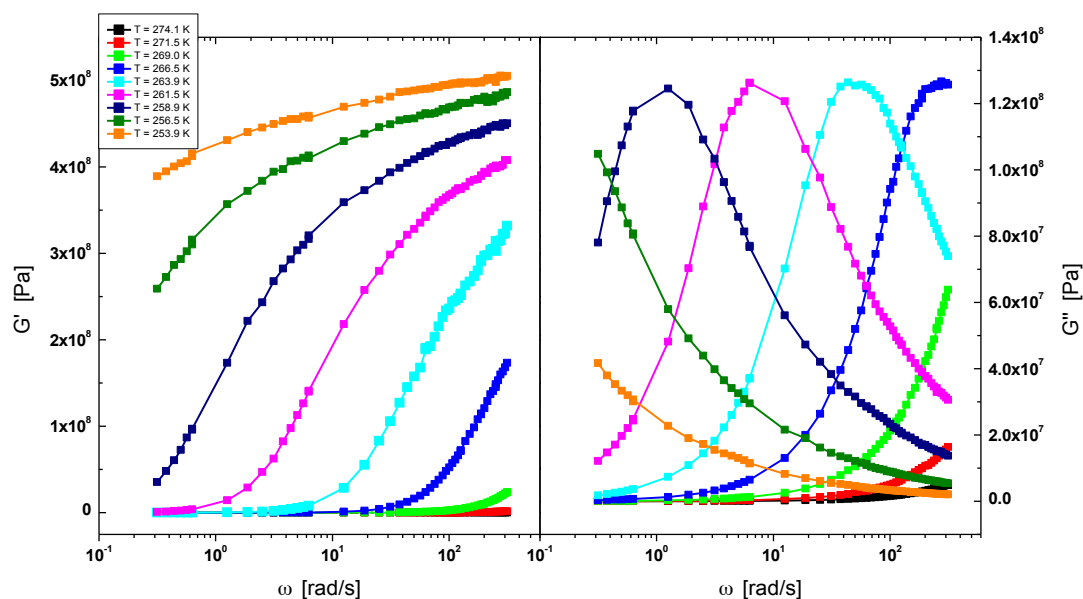


Figure A4.1 : {DGEBA + 0 m% Al_2O_3 } : évolution isotherme des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence à différentes températures.

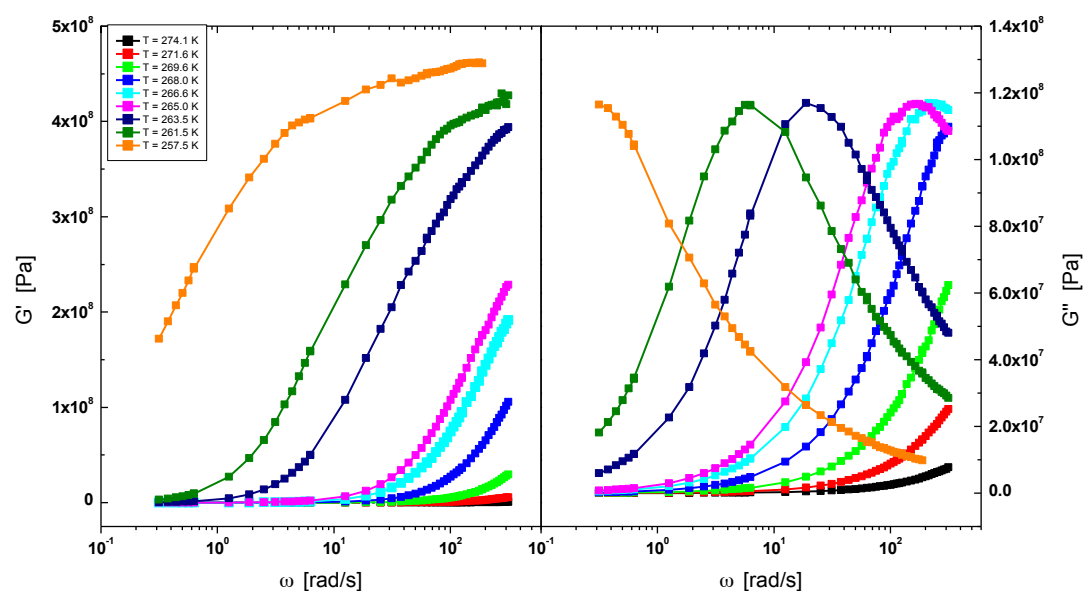


Figure A4.2 : {DGEBA + 5 m% Al_2O_3 } : évolution isotherme des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence à différentes températures.

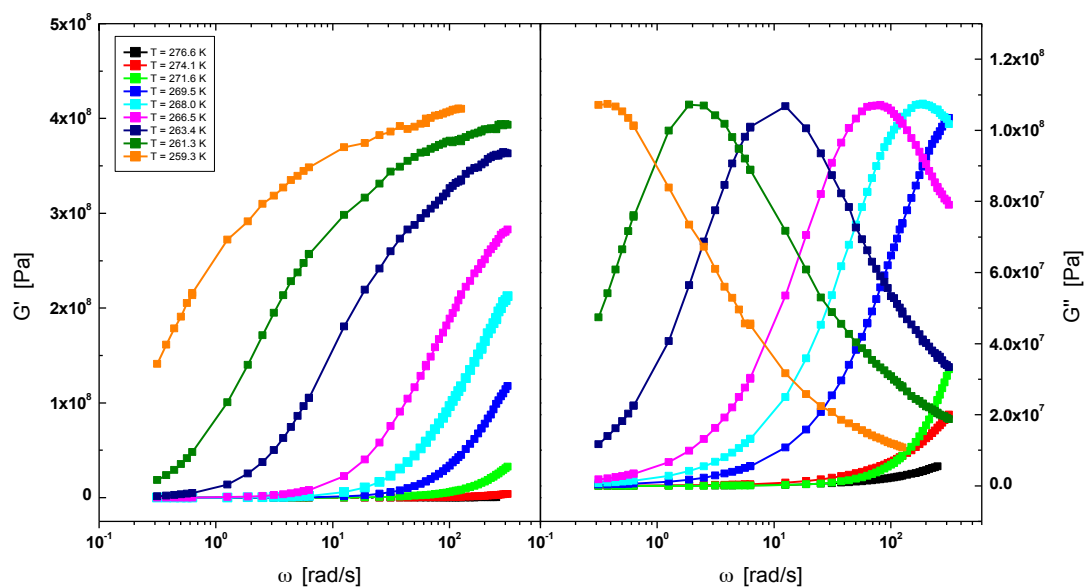


Figure A4.3 : {DGEBA + 10 m% Al_2O_3 } : évolution isotherme des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence à différentes températures.

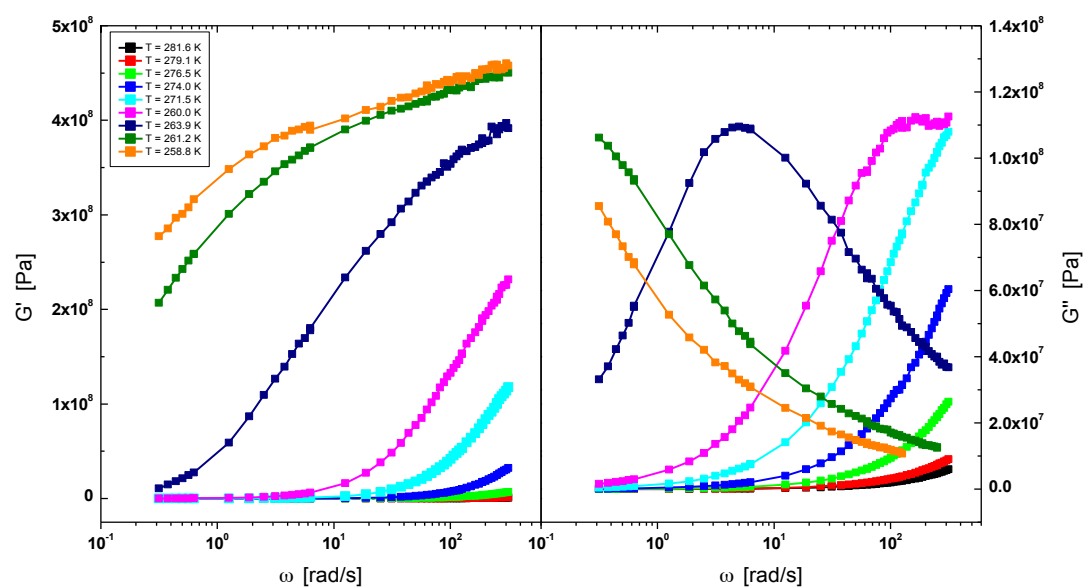


Figure A4.4 : {DGEBA + 15 m% Al_2O_3 } : évolution isotherme des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence à différentes températures.

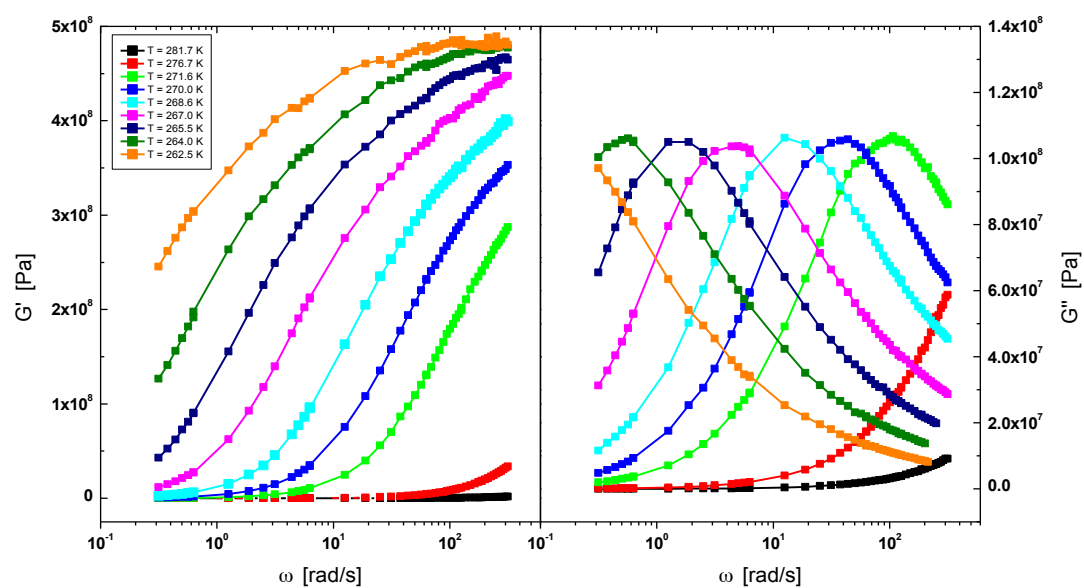


Figure A4.5 : {DGEBA + 17.5 m% Al_2O_3 } : évolution isotherme des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence à différentes températures.

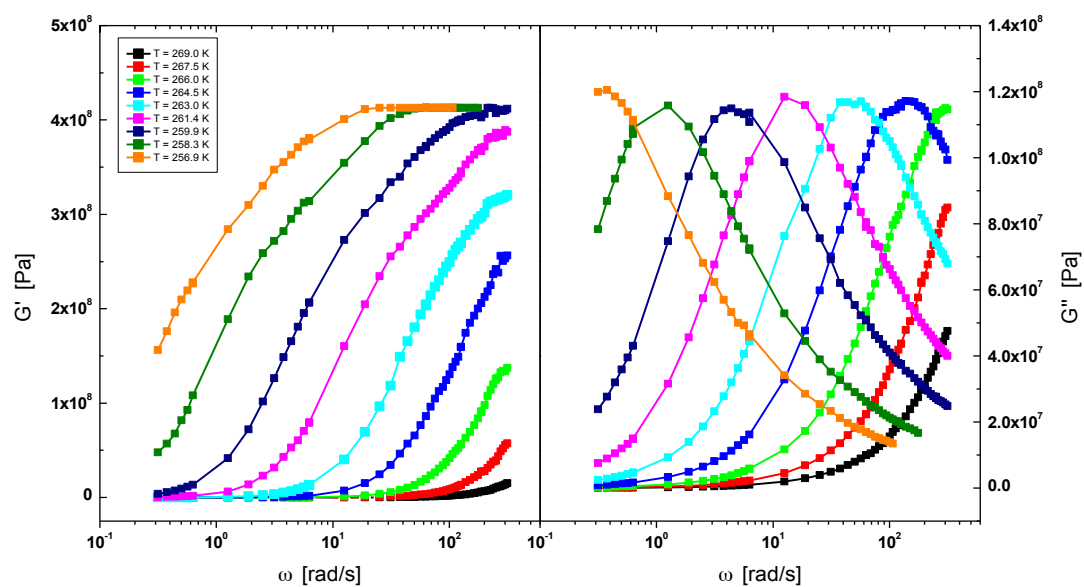


Figure A4.6 : {DGEBA + 20 m% Al_2O_3 } : évolution isotherme des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence à différentes températures.

Annexe 5

Systèmes DGEBA/SiO₂ : résultats expérimentaux trouvés pour $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ à différentes températures

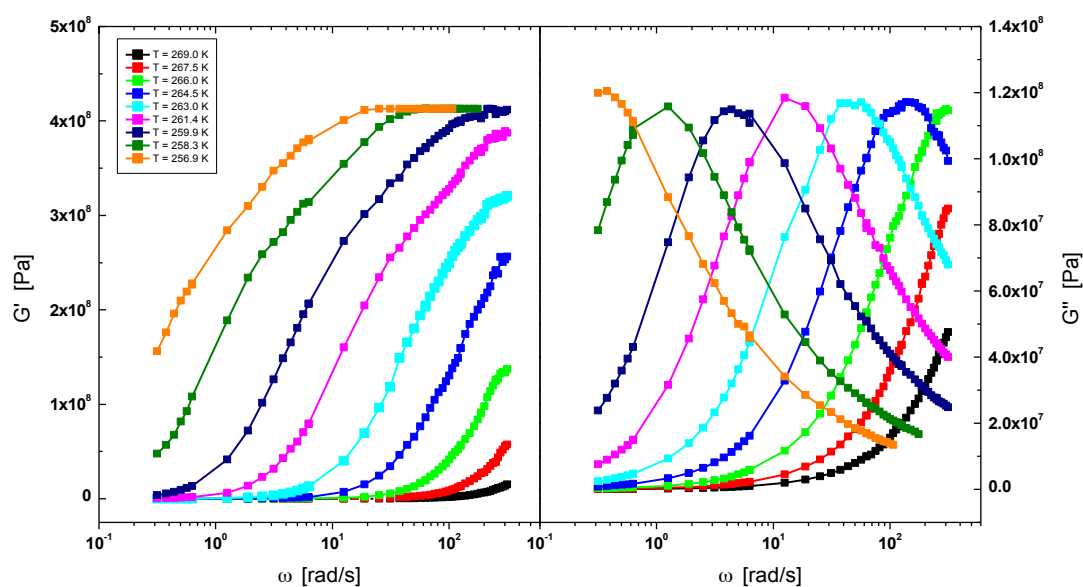


Figure A5.1 : {DGEBA + 0 m% SiO₂} : évolution isotherme des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence à différentes températures.

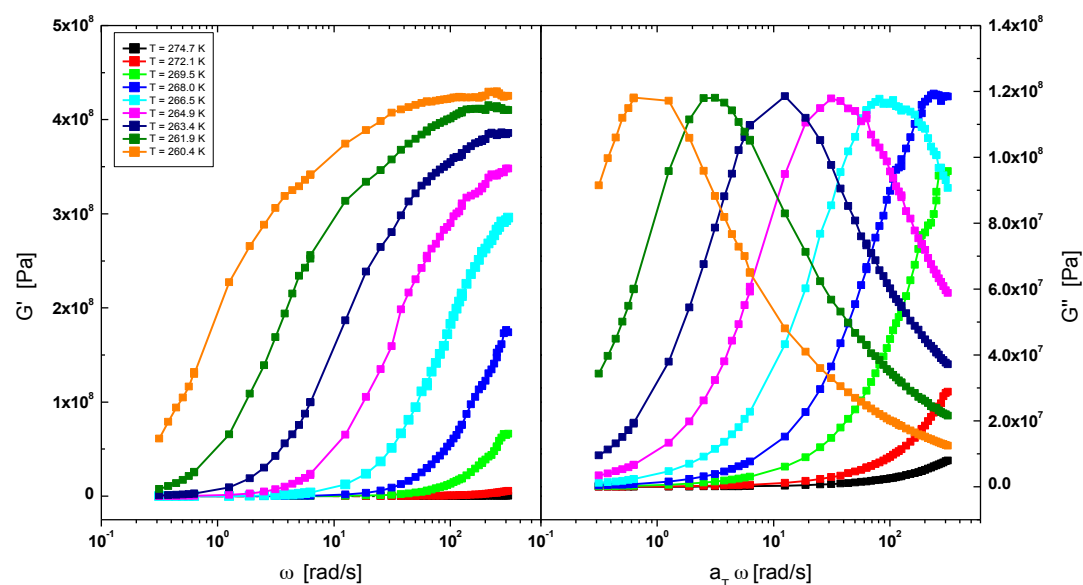


Figure A5.2 : {DGEBA + 10 m% SiO₂} : évolution isotherme des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence à différentes températures.

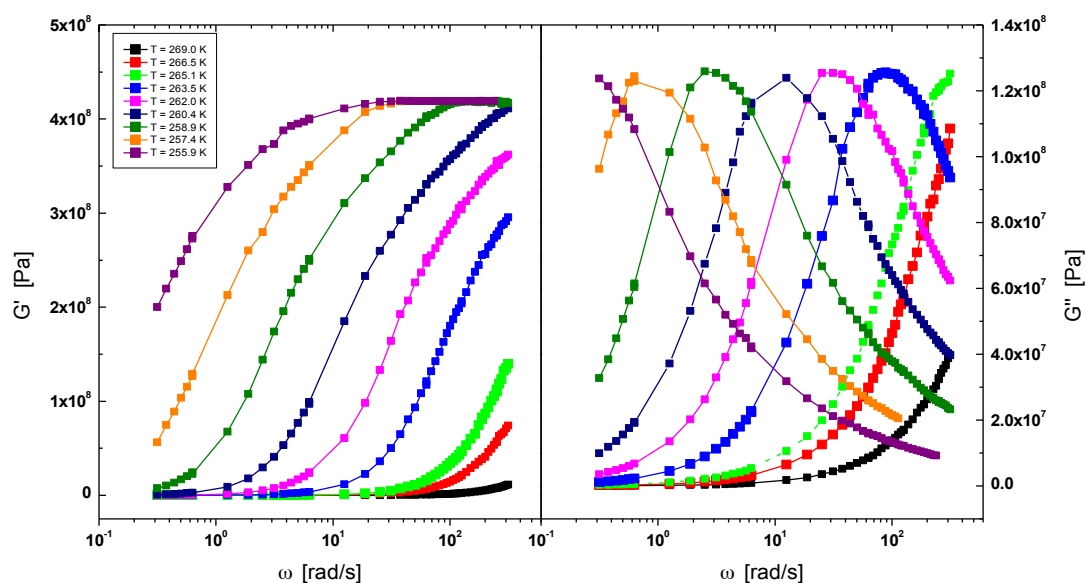


Figure A5.3 : {DGEBA + 20 m% SiO₂} : évolution isotherme des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence à différentes températures.

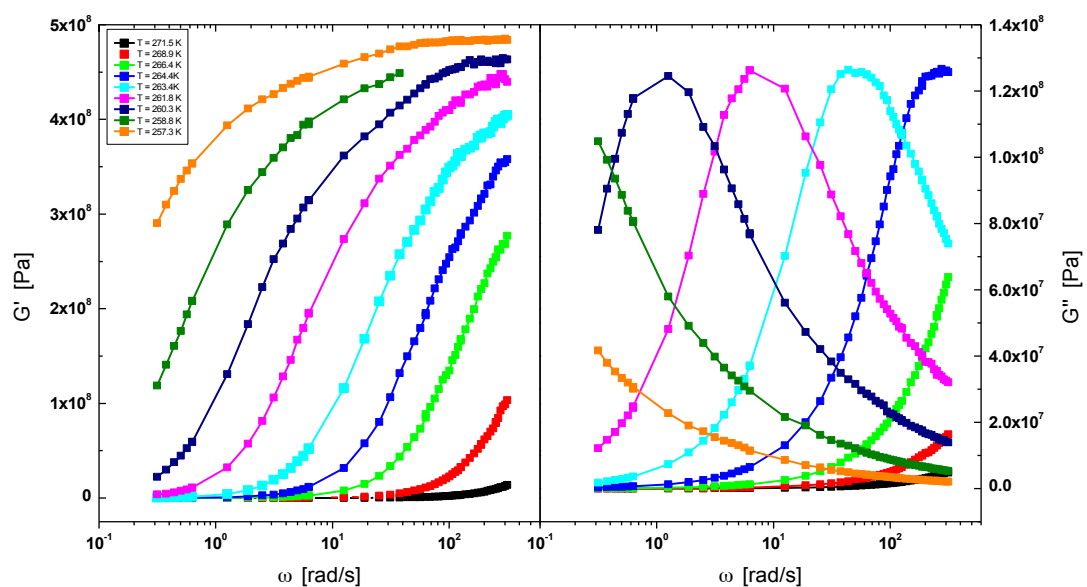


Figure A5.4 : {DGEBA + 30 m% SiO₂} : évolution isotherme des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence à différentes températures.

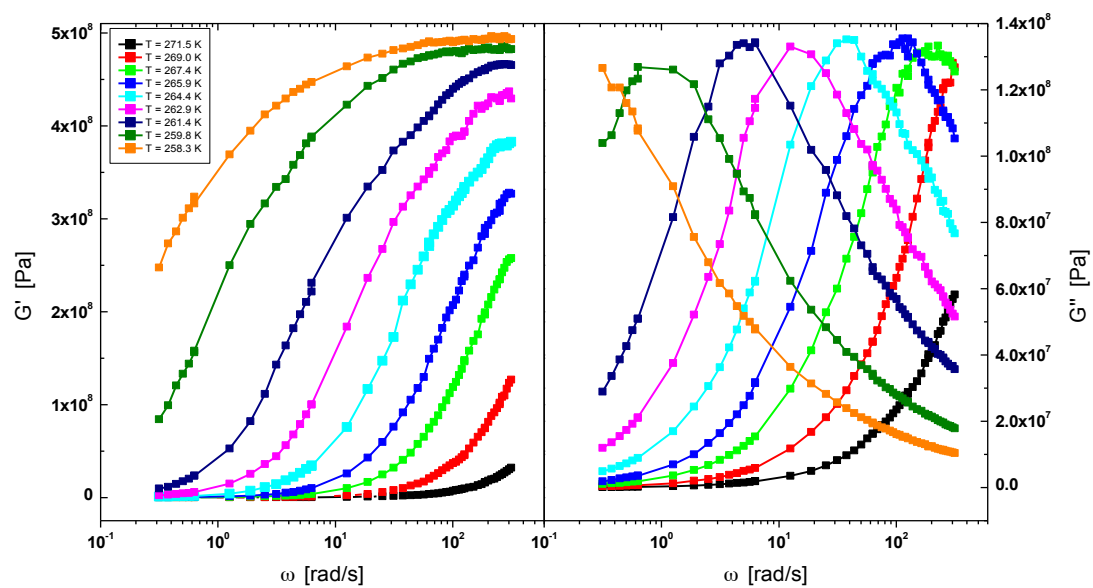


Figure A5.5 : {DGEBA + 40 m% SiO₂} : évolution isotherme des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence à différentes températures.

Références bibliographiques

Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] Wetzel B, Hauptert F, Friedrich K, Zhang MQ, Rong MZ. Impact and wear resistance of polymer nanocomposites at low filler content, *Polymer Eng. Sci.*, 42, 9, p. 1919, 2002.
- [2] Wetzel B, Hauptert F, Zhang MQ, Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance, *Compos. Sci. Technol.*, 63, p. 2055, 2003.
- [3] Ji QL, Zhang MQ, Rong MZ, Wetzel B and Friedrich K, Tribological properties of surface modified nano-alumina/epoxy composites, *J. Mater. Sci.*, 39, p. 6487, 2004.
- [4] Han JT and Cho K, Nanoparticle-induced enhancement in fracture toughness of highly loaded epoxy composites over a wide temperature range, *J. Mater. Sci.*, 41, p. 4239, 2006.
- [5] Kinloch AJ and Taylor AC, The mechanical properties and fracture behaviour of epoxy-inorganic micro- and nano-composites, *J. Mater. Sci.*, 41, p. 3271, 2006.
- [6] Kinloch AJ, Masania K, Taylor AC, Sprenger S and Egan D, The fracture of glass-fiber-reinforced epoxy composites using nanoparticle-modified matrices, *J. Mater. Sci.*, 43, p. 1151, 2008.
- [7] Dudkin BN, Zainullin GG, Krivoschapkin PV, Krivoschapkina EF and Ryazanov MA, Influence of nanoparticles and nanofibers of aluminium oxide on the properties of epoxy composites, *Glass Phys. Chem.*, 34, p. 187, 2008.
- [8] Zhang H, Zhang Z, Friedrich K and Eger Ch, Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content, *Acta Mater.*, 54, p. 1833, 2006.
- [9] Zhai LL, Ling GP and Wang YW, Effect of nano-Al₂O₃ on adhesion strength of epoxy adhesive and steel, *Int. J. Adhes.*, 28, p. 23, 2007.
- [10] Gorbatkina YA, Ivanova-Mumzhieva VG and Ulyanova TM, Adhesiveness of an epoxy oligomer filled with aluminum oxide powders, *Polym. Sci. C*, 49, p. 131, 2007.
- [11] Russel WB, Saville DA and Schowalter WR, *Colloidal dispersions*, NY Cambridge Uni. Press, 1989.
- [12] Wagner NJ and Mewis J, *Colloidal suspension rheology*, Cambridge University Press, Cambridge Series in Chemical Engineering, 2011.
- [13] Larson RG, *The structure and rheology of complex fluids*, Oxford Uni. Press, New York, 1999.
- [14] Dealy JM and Larson RG, *Structure and rheology of molten polymers: from structure to flow behavior and back again*, Hanser Gardner Publications, 2006.
- [15] Coussot P and Ancey C, *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*, EDP Sci., Hors Collection, 2000.
- [16] Macosko CW, *Rheology : principles, measurements and applications*, VCH Publishers, Inc, Minneapolis, Vch Publishers, Inc. Edition, 1994.
- [17] Ferry JD, *Viscoelastic properties of polymers*, 3rd Edition, John Wiley & Sons Inc., 1980.
- [18] Mezger TG, *The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rhometers*, Vincentz Network GmbH & Co KG, 2006.
- [19] Batchelor GK and Green JT, The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order c^2 , *J. Fluid Mech.*, 56, p. 375, 1972.
- [20] Saunders FL, Rheological properties of monodisperse latex systems : I. Concentration dependence of relative viscosity, *J. Colloid Sci.*, 16, 1961.
- [21] Arrhenius S, The viscosity of solutions, *Biochem. J.*, 11, 1917.
- [22] Ball R and Richmond P, The dynamics of colloidal dispersions, *J. Phys. Chem. Liquids*, 9, 1980.
- [23] Krieger IM and Dougherty TJ, A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres, *T. Soc. Rheol.*, 3, p. 137, 1959.

- [24] Barnes HA, Hutton JF and Walters K, An introduction to rheology, Rheology Series, Elsevier, 1989.
- [25] Tadros Th, Solid-liquid dispersions, London : Academic Press, 1987.
- [26] Tadros Th, Applied surfactants, Germany : Wiley-VCH, 2005.
- [27] Guyon E, Hulin JP and Petit L, Hydrodynamique physique, CNRS Editions, 2001.
- [28] Jones RAL, Soft condensed matter, Oxford University Press, USA, 1st edition, 2002.
- [29] Laun HM, Bung R and Schmidt F, Rheology of extremely shear thickening polymer dispersions passively viscosity switching fluids !, J. Rheol., 35, p. 999, 1991.
- [30] Barnes HA, Shear-Thickening ('Dilatancy') in suspensions of non-aggregating solid particles dispersed in newtonian liquids, J. Rheol., 33, 2, p. 329, 1989.
- [31] Wagner NJ and Brady JF, Shear thickening in colloidal dispersions, Physics Today, 62, 10, p. 27, 2009.
- [32] Mehta A, Barker GC and Luck J, Heterogeneities in granular materials, Physics Today, 62, 5, p. 40, 2009.
- [33] Raghavan SR, Shear-induced microstructural changes in flocculated suspensions of fumed silica, J. Rheol., 39, 6, p. 1311, 1995.
- [34] Raghavan SR, Walls HJ and Khan SA, Rheology of silica dispersions in organic liquids: New evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding, Langmuir, 16, p. 7920, 2000.
- [35] Boersma WH, Laven J and Stein HN, Shear thickening (dilatancy) in concentrated dispersions, AIChE Journal, 36, p. 321, 1990.
- [36] Ackerson BJ, Shear induced order of hard sphere suspensions, J. Rheol., 34, 4, p. 553, 1990.
- [37] Raghavan S, Shear-thickening response of fumed silica suspensions under steady and oscillatory shear, Journal of Colloid and Interface Science, 185, 1, p. 57, 1997.
- [38] Schröter K and Donth E, Comparison of shear response with other properties at the dynamic glass transition of different glassformers, Journal of Non-Crystalline Solids, 307, p. 270, 2002.
- [39] Israelachvili JN, Intermolecular and surface forces, Academic Press Inc., 3rd edition, 2010.
- [40] Hoffman R, Explanations for the cause of shear thickening in concentrated suspensions, J. Rheol., 42, p. 111, 1998.
- [41] Metzner AB and Whitlock M, Flow behaviour of concentrated (dilatant) suspensions, Trans. Soc. Rheol., 2, p. 239, 1958.
- [42] Chow MK and Zobowski CF, Non-equilibrium behavior of dense suspensions of uniform particles : volume fraction and size dependence of rheology and microstructure, J. Chem. Phys., 39, 1, 1995.
- [43] Hoffmann RL, Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions : I. Observations of a flow instability, Trans. Soc. Rheol., 16, p.155, 1972.
- [44] Bender J and Wagner NJ, Reversible shear thickening in monodisperse and bidisperse colloidal dispersions, J. Rheol., 40, 5, 1996.
- [45] Maranzano BJ and Wagner NJ, Flow small angle neutron scattering measurements of colloidal dispersion microstructure evolution through the shear thickening transition, J. Chem. Phys., 117, 22, 2002.
- [46] Newstein NC, Wang H and Balsara NP, Microstructural changes in a colloidal liquid in the shear thinning and shear thickening regimes, J. Chem. Phys., 111, 10, 1999.
- [47] Melrose JR, Van Vliet JH and Ball RC, Continuous shear thickening and colloid surfaces, Phys. Rev. Lett., 77, p. 4660, 1996.
- [48] Farr RS, Melrose JR and Ball RC, Kinetic theory of jamming in hardsphere startup flows, Phys. Rev. E, 55, p. 7203, 1997.

- [49] Bergholtz J, Brady JF and Vivic M, The non-newtonian rheology of dilute colloidal suspensions, *J. Fluid Mech.*, 456, p. 239, 2002.
- [50] Ancey C and Coussot P, Transition frictionnelle/visqueuse pour une suspension granulaire, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 327, série II b, 1999.
- [51] Ackerson BJ, Hayter JB, Clark NA and Cotter L, Neutron scattering from charge stabilized suspensions undergoing shear, *J. Chem. Phys.*, 84, p. 2344, 1986.
- [52] Bender JW and Wagner NJ, Optical measurement of the contributions of colloidal forces to the rheology of concentrated colloidal dispersions, *J. Coll. Int. Sci.*, 172, 1, 1995.
- [53] Brady JF and Bossis G, The rheology of concentrated suspensions in simple shear by numerical simulations, *Journal of Fluid Mechanics*, 155, 105, 1985.
- [54] Maranzano BJ and Wagner NJ, The effects of particle size on reversible shear thickening of concentrated colloidal dispersions, *J. Chem. Phys.*, 114, 23, 2001.

Références bibliographiques du chapitre 2

- [1] Jones RAL, *Soft condensed matter*, Oxford University Press, USA, 1st edition, 2002.
- [2] Gibbs JH and DiMarzio EA, Nature of the glass transition and the glassy state, *J. Chem. Phys.*, 28, p. 373, 1958.
- [3] Vogel H, Das temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten, *Z Phys.*, 1921.
- [4] Fulcher GS, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, 8, 1925.
- [5] Debenedetti PG, *Metastable liquids: concepts and principles*, Princeton University Press, 1996.
- [6] Krüger JK, Britz T, Baller J, Possart W and Neurohr H, Thermal glass transition beyond the Vogel-Fulcher-Tammann behavior for glass forming Diglycidylether of Bisphenol A, *Phy. Rev. Letters*, 89, 28, 2002.
- [7] Ferry JD, *Viscoelastic properties of polymers*, 3rd Edition, John Wiley & Sons Inc., 1980.
- [8] Macosko CW, *Rheology: principles, measurements and applications*, VCH Publishers Inc., Minneapolis, Vch Publishers, Inc. Edition, 1994.
- [9] Rubinstein M and Colby RH, *Polymer Physics*, OUP Oxford, 2003.
- [10] Dealy JM and Larson RG, *Structure and rheology of molten polymers: from structure to flow behavior and back again*, Hanser Gardner Publications, 2006.
- [11] Stobl G, *The physics of polymers: concepts for understanding their structures and behavior*, Springer, 2nd Revised, 1997.
- [12] Ngai KL and Plazek DJ, Identification of different modes of molecular motion in polymers that cause thermorheological complexity, *Rubber Chem. Tech.*, 68, p. 376, 1995.
- [13] Williams ML, Landel RF, Ferry JD, The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, p. 701, 1955.
- [14] Tobolsky AV and Andrews RD, Systems manifesting superposed elastic and viscous behavior, *J. Chem. Phys.*, 13, p. 3, 1945.
- [15] Van Gurp M and Palmen J, Time-temperature superposition for polymeric blends, *Society of Rheology*, DSM Research, 7 Dec. 2007.
- [16] Alwis KGNC and Burgoyne CJ, Time-temperature superposition to determine the stress-rupture of aramid fibres, *Appl. Compos. Mater.*, 13, p. 249, 2006.
- [17] Krieger IM and Dougherty TJ, A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres, *J. Rheol.*, 3, 1, p. 137, 1959.

- [18] Krieger IM, Rheology of mono disperse latices, *Advances in Colloid and Interface Science*, 3, 2, p. 111, 1972.
- [19] Barnes HA, Shear-Thickening ('Dilatancy') in suspensions of non-aggregating solid particles dispersed in newtonian liquids, *J. Rheol.*, 33, 2, p. 329, 1989.
- [20] Wagner NJ and Mewis J, *Colloidal suspension rheology*, Cambridge University Press, Cambridge Series in Chemical Engineering, 2011.
- [21] Wagner NJ and Brady JF, Shear thickening in colloidal dispersions, *Physics Today*, 62, 10, p. 27, 2009.
- [22] Mehta A, Barker GC and Luck J, Heterogeneities in granular materials, *Physics Today*, 62, 5, p. 40, 2009.
- [23] Raghavan SR, Shear-induced microstructural changes in flocculated suspensions of fumed silica, *J. Rheol.*, 39, 6, p. 1311, 1995.
- [24] Raghavan SR, Walls HJ and Khan SA, Rheology of silica dispersions in organic liquids: new evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding, *Langmuir*, 16, p. 7920, 2000.
- [25] Boersma WH, Laven J and Stein HN, Shear thickening (dilatancy) in concentrated dispersions, *AIChE Journal*, 36, p. 321, 1990.
- [26] Ackerson BJ, Shear induced order of hard sphere suspensions, *J. Rheol.*, 34, 4, p. 553, 1990.
- [27] Raghavan S, Shear-thickening response of fumed silica suspensions under steady and oscillatory shear, *Journal of Colloid And Interface Science*, 185, 1, p. 57, 1997.
- [28] Israelachvili JN, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press Inc, 3rd Edition, 2011.

Références bibliographiques du chapitre 3

- [1] Modular Advanced Rheometer System, documentation Thermo Fisher Scientific de l'appareil, 2007.
- [2] Schramm G, *Einführung in Rheologie und Rheometrie*, HAAKE Rheometer, Karlsruhe, 1995.
- [3] RhéoWin 4.0 - *.RWR Viewer, présentation gracieuse envoyée avec l'autorisation d'utilisation de l'auteur Jint Nijman, ThermoFisher Scientific.
- [4] MARS RS-RT Oszillations Dokumentation für extern, document ThermoFisher Scientific du 19-07-2007, gracieuse envoyée avec l'autorisation d'utilisation de l'auteur Jint Nijman.
- [5] Brevet du système Air bearing : DE10247783 A1 patent pending ; US020040069050 A1 patent pending.
- [6] Mezger TG, *The rheology handbook : for users of rotational and oscillatory rhometers*, Vincentz Network GmbH & Co KG, 2006.
- [7] Ferry JD, *Viscoelastic properties of polymers*, 3rd Edition, John Wiley & Sons Inc, 1980.
- [8] Walters K, *Rheometry*, Chapman and Hall, 1975.
- [9] Macosko CW, *Rheology : principles, measurements and applications*, VCH Publishers, Inc, Minneapolis, Vch Publishers, Inc. Edition, 1994.
- [10] Steffe JF, *Rheological methods in food process engineering*, 2nd Edition, Freeman Press, 1996.
- [11] Franck AJ, *Understanding Instrument Inertia*, APN006, TA Instruments.
- [12] Franck AJ, *Understanding Instrument Compliance*, APN013, TA Instruments.

Références bibliographiques du chapitre 4

- [1] Product Information DER 331™, Liquid Epoxy Resin, The Dow Chemical Compagny.
- [2] Product Information Destilliertes Bisphenol A-Epoxidharz, EG-Sicherheitsdatenblatt nach 91//155/EWG, 2006.
- [3] Product Information DER 331™, Liquid Epoxy Resin, The Dow Chemical Compagny.
- [4] Dow liquid epoxy resins. Technischer Bericht, Firma Dow Plastics, 1999
- [5] Britz T, PhD Thesis: Struktur- und Glasbildung in Epoxiden und ihren Edukten, Universität des Saarlandes, Germany, 2003.
- [6] Product Information Aeroxide AluC, Aerosil Degussa, März 2004
- [7] Wetzel B, PhD Thesis: Mechanische Eigenschaften von Nanoverbundwerkstoffen aus Epoxydharz und keramischen Nanopartikeln, Universität Heidelberg, Germany, 2006.
- [8] Wetzel B, Rosso P, Hauptert F and Friedrich K, Epoxy nanocomposites: fracture and toughening mechanisms, Engineering Fracture Mechanics, 73, p. 2375, 2006.
- [9] Baller *et al.*, Thermal and chemical glass transition of thermosets in the presence of two types of inorganic nanoparticles, Thermoplastic and thermosetting polymers and composites, 2011.
- [10] <http://www.nanoresins.ag/content/view/61/64/lang,en/>, système Nanopox A410
- [11] Patent WO2009/015724A1, Method for the production of a nano-scale silicon dioxide, 2009.
- [12] Patent WO2009127438A1, Surface modified silicon dioxide particles, October 2009.
- [13] Sprenger S, Eger C, Kinloch AJ, Lee JH, Taylor AC and Egan D, Adhäsion, Kleben Dichten, 3, 24, 2003.
- [14] Blackman BRK, Kinloch AJ, Sohn Lee J, Taylor AC, Agarwal R, Schueneman G and Sprenger S, The fracture and fatigue behaviour of nano-modified epoxy polymers, Journal of Materials Science, 42, p. 7049, 2007.
- [15] Kinloch AJ, Lee JH, Taylor AC, Sprenger S, Eger C and Egan D, Journal of Adhesion, 79, p. 867, 2003.
- [16] Kinloch AJ, Mohammed RD, Taylor AC, Eger C, Sprenger S and Egan D, The effect of silica nano particles and rubber particles on the toughness of multiphase thermosetting epoxy polymers, Journal of Materials Science, 40, p. 5083, 2005.
- [17] Johnson BB, Kinloch AJ, Mohammed RD, Taylor AC and Sprenger S, Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers, Polymer, 48, p. 530, 2007.

Références bibliographiques du chapitre 5

- [1] Krüger JK *et al.*, About the nature of the structural glass transition: an experimental approach, 716, 3. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, p. 61, 2007.
- [2] Bactavatchalou R, PhD Thesis: Nanokomposite: Wirkung der lokalen Störungen auf das Materialverhalten, Universität des Saarlandes, Germany, 2007.
- [3] Schröter K and Donth E, Comparison of shear response with other properties at the dynamic glass transition of different glassformers, Journal of Non-Crystalline Solids, 307, p. 270, 2002.
- [4] Schwarzl F and Staverman AJ, Time-temperature dependence of linear viscoelastic behavior, Journal of Applied Physics, 23, 8, p. 838, 1952.
- [5] Ferry JD, Viscoelastic properties of polymers, 3rd Edition, John Wiley & Sons Inc., 1980.

- [6] Dealy JM and Larson RG, Structure and rheology of molten polymers: from structure to flow behavior and back again, Hanser Gardner Publications, 2006.
- [7] Plazek DJ, Temperature dependence of the viscoelastic behavior of polystyrene, J. Phys. Chem., 69, p. 3480, 1965.
- [8] Ngai KL and Plazek DJ, Identification of different modes of molecular motion in polymers that cause thermorheological complexity, Rubber Chem. Tech., 68, 1995.
- [9] <http://rheology.tripod.com/TOPaboutus.html>
- [10] Baumgaertel M and Winter HH, Determination of discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data, Rheologica Acta, 28, 6, p. 511, 1989.
- [11] Krüger JK *et al.*, Thermal glass transition beyond the Vogel-Fulcher-Tammann behavior for glass forming Diglycidylether of Bisphenol A, Physical Review Letters, 89, 28, 2002.

Références bibliographiques du chapitre 6

- [1] Sanctuary R *et al.*, Complex specific heat capacity of two nanocomposite systems, Thermochimica Acta, 445, 2, p. 111, 2006.
- [2] Sanctuary R *et al.*, Influence of Al₂O₃ nanoparticles on the isothermal cure of an epoxy resin, Journal of Physics: Condensed Matter, 21, 3, 2008.
- [3] Baller B *et al.*, Interactions between silica nanoparticles and an epoxy resin before and during network formation, Polymer, 50, 14, p. 3211, 2009.
- [4] <http://rheology.tripod.com/TOPaboutus.html>
- [5] Baumgaertel M and Winter HH, Determination of discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data, Rheologica Acta, 28, 6, p. 511, 1989.
- [6] Communication privée avec Dr. Ulrich Müller, Université de Luxembourg, 2012.
- [7] Krüger JK *et al.*, About the nature of the structural glass transition: an experimental approach, 716, 3. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, p. 61, 2007.
- [8] Bactavatchalou R, PhD Thesis: Nanokomposite: Wirkung der lokalen Störungen auf das Materialverhalten, Universität des Saarlandes, Germany, 2007.

Références bibliographiques du chapitre 7

- [1] Wagner NJ and Brady JF, Shear thickening in colloidal dispersions, Physics Today, 62, 10, p. 27, 2009.
- [2] Tucker JW and Rampton VW, Microwave ultrasonics in solid state, Elsevier Science Publishing Co Inc., 1973.
- [3] Wagner NJ and Mewis J, Colloidal suspension rheology, Cambridge University Press, Cambridge Series in Chemical Engineering, 2011.
- [4] Barnes HA, Shear-thickening ('Dilatancy') in suspensions of non-aggregating solid particles dispersed in newtonian liquids, J. Rheol., 33, 2, p. 329, 1989.
- [5] Landau LD and Lifshitz EM, Fluid Mechanics, vol. 6, Butterworth-Heinemann; 2nd ed, 1987.
- [6] Raghavan S, Shear-thickening response of fumed silica suspensions under steady and oscillatory shear, Journal of Colloid And Interface Science, 185, 1, p. 57, 1997.
- [7] Boersma WH, Laven J and Stein HN, Shear thickening (dilatancy) in concentrated dispersions, AIChE Journal, 36, p. 321, 1990.

Villmols merci !!!

Les travaux présentés dans ce document sont le long fruit d'un travail mené en collaboration étroite avec d'autres chercheurs dont le point de vue est souvent sujet à discussions, interrogations, et remises en question qu'à des découvertes passionnantes et des enrichissements de sa connaissance scientifique et humaine. Sans ces nombreuses discussions, il ne m'aurait sûrement pas été possible de délivrer ce présent travail. Souvent, il suffit d'un simple détail en apparence anodin, d'une allusion ou d'un conseil pour qu'un problème trouve soudain une solution inattendue. Je suis redevable à l'ensemble des personnes qui vont suivre d'avoir pu apporter leur petite pierre à mon édifice mais je tiens à remercier en particulier certaines personnes.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon superviseur le Professeur Roland Sanctuary pour m'avoir permis de travailler à l'Université de Luxembourg. Je lui exprime à travers ces quelques lignes ma plus grande gratitude et reconnaissance. Je tiens à le remercier sincèrement, lui, qui en tant que superviseur de thèse, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce travail, ainsi que pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer, ce sans quoi ce manuscrit n'aurait jamais vu le jour. Son sens de la pédagogie pour expliquer les choses compliquées, son enthousiasme, son soutien continu tout au long de ces quatre dernières années dans les bons et mauvais moments ainsi que ses nombreuses qualités humaines resteront fortement imprégnés en moi.

Je dois aussi exprimer ma plus profonde gratitude envers le Professeur Dr. Dr. hc Jan Kristian Krüger. Il m'est difficile de décrire en deux ou trois lignes ce que tu as pu m'apporter durant tout ce temps aussi bien sur le plan scientifique qu'humain. Pour moi, chaque discussion scientifique restera une expérience éducative mémorable. Je ne serai jamais assez reconnaissant de l'investissement personnel dont tu m'as gratifié au cours de ces dernières années envers moi. Ta curiosité, ta fascination, ta connaissance scientifique et ta volonté de connaître les choses en profondeur m'impressionneront toujours. Tu seras pour moi un exemple, un mentor à suivre aussi bien dans le domaine scientifique que dans les relations humaines.

Je remercie aussi particulièrement le Dr. Jörg Baller pour avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse mais aussi ou avoir été un homme de l'ombre tout au travail. En plus de m'avoir appris les méthodes et techniques calorimétriques au travers d'un travail en étroite collaboration, il a su à travers sa profonde connaissance scientifique, ses conseils et ses remarques constructives et intéressantes me permettre d'aboutir à cette thèse qui est le résultat final de quatre années de collaboration.

Merci aussi au Professeur Christian Wagner (Universität des Saarlandes) et au Dr Rafael J. Jiménez Rioboo (Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid) pour avoir accepté d'être les examinateurs externes de ce travail.

Je suis également très redevable au Dr. Martine Philipp. Comment exprimer en quelques lignes ce que tu as pu m'apporter... Cela est très difficile !!! Toutefois, tu as su me montrer la voie à suivre pour réussir dans ce domaine mais aussi tu as été capable de me redonner confiance et me faire croire en mes possibilités quand le moral était au plus bas. Merci beaucoup pour ta bienveillance. Je remercie aussi les Dr. Ulrich Mueller, Dr. Markus Ziehmer, Dr. Bartosz Zielinski et le

Professeur Robert Mayer non seulement pour toutes les discussions que nous avons eues, mais aussi pour votre enthousiasme scientifique et votre amitié.

Je suis aussi très reconnaissant envers notre préparatrice en chimie Mme Olga Astasheva sans qui aucun échantillon de ce travail n'aurait été préparé, au support technique MM. Robert Wagener, Vicente Reis Adonis et Erny Appel pour le support en caféine et matériel ainsi qu'à Mme Astrid Tobias, secrétaire de l'unité de recherche, pour son support administratif. Toutes ces petites mains doivent être appréciées pour être d'une aide inestimable et rendre le quotidien un petit peu plus facile.

Enfin, un doctorant part mais d'autres restent et n'en ont pas encore fini. Aleks, Anna, Carlo, Dirk, Jens, Ralitsa et Rimma, je vous souhaite à toutes et à tous bonne chance pour atteindre vos objectifs avec succès. Merci pour ces moments passés à vos côtés.

Ces remerciements ne seraient pas complets si je ne remerciais pas tous mes amis qui sont passés au Luxembourg : Pierre-Co, Rick, Daniel, Matt, Kasra, les filles du cours d'anglais, mes binômes de soirées : John, Gauthier, Charly, Gerbi... ainsi que ceux que je considère comme ma famille : René, Carole, Mickael, Camille, Arnaud, Sabrina et Vincent. Vous avez toujours cru en moi, su m'encourager, me soutenir et me supporter pendant les petits moments que nous avons pu passer ensemble au cours de ces quatre dernières années. Je tiens aussi à remercier mes parents, mon frère et ma famille sans qui tout ce travail n'existerait pas.

Pour finir, j'exprime également mes remerciements à l'Université du Luxembourg pour son soutien financier et structurel qui ont permis ce travail de doctorat.

Si, toutefois, j'aurais omis de remercier des personnes, ce n'est qu'un simple égarement de ma part et non un oubli volontaire. Ne m'en veuillez pas trop...

A vous tous, villmols merci !!!

Août 2012,
Matthieu Thomassey
